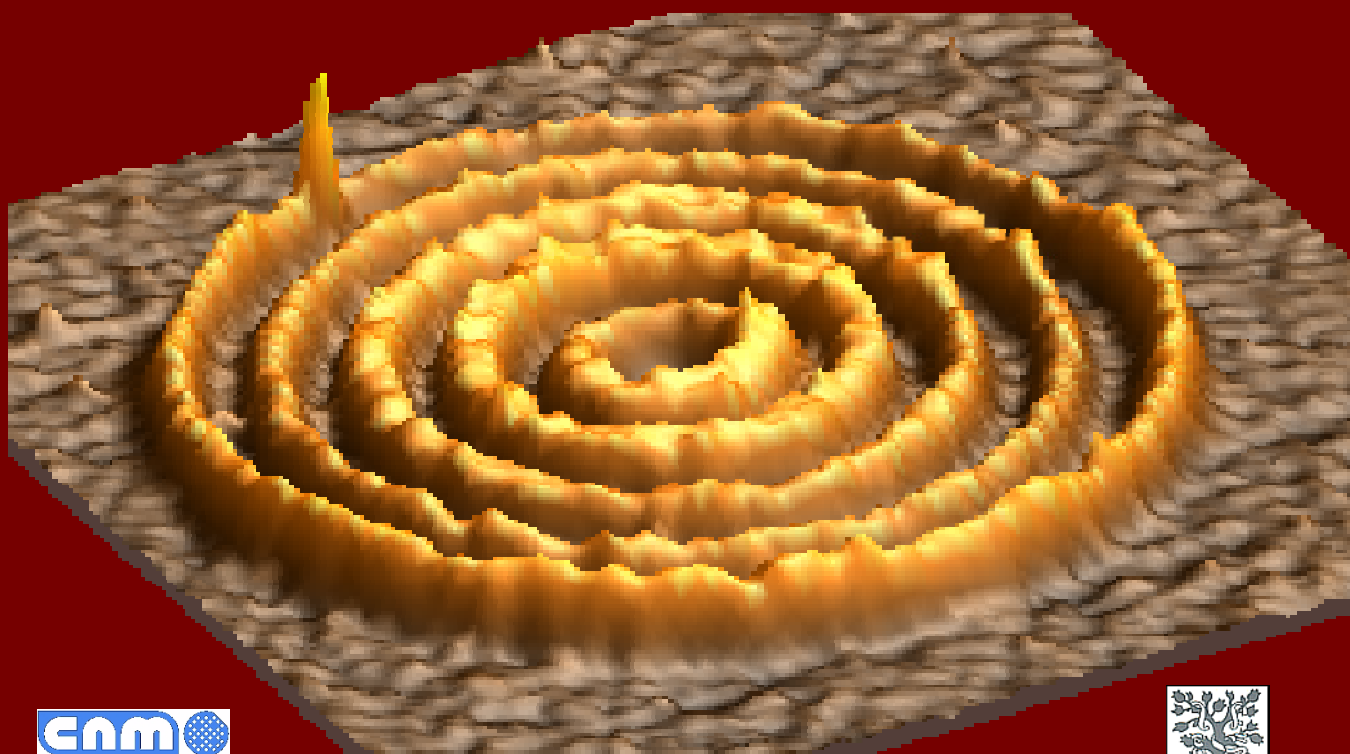


**Factores que influyen en la
Nanolitografía de oxidación local:
Resolución, cinética comparativa
y nanofabricación.**

Marta Tello Ruiz

Instituto de Microelectrónica de Madrid



**Factores que influyen en la Nanolitografía de
oxidación local: Resolución, cinética
comparativa y nanofabricación.**

Tesis para optar al grado de Doctora en Ciencias Físicas
presentada por

Marta Tello Ruiz

y dirigida por el Prof. Ricardo García
en el Instituto de Microelectrónica de Madrid, CSIC

Universidad Autónoma de Madrid
Facultad de Ciencias
Departamento de Física Aplicada



Este trabajo ha sido financiado por la Dirección General de
Investigación Científica y Técnica (PB98-0471) y por la
Comisión Europea (MONA-LISA, GRDI-2000-25592)

A mis padres, por la vida.
Y a Jorge, por vivirla conmigo.

Índice

Introducción	1
1. Introducción.	2
2. Estructuración del trabajo.	2
3. Bibliografía.	5
 Capítulo 1. El Microscopio de Fuerzas como herramienta de Nanolitografía: El método de oxidación local.	 7
1.1. El Microscopio de Fuerzas: Descripción y funcionamiento	8
1.1.1. La micropalanca y la punta	10
1.1.2. Desplazamiento de la muestra: Piezoeléctricos	11
1.1.3. Detección del movimiento: El fotodiodo	12
1.2. Modos de trabajo del AFM	13
1.2.1. Modo de contacto	13
1.2.2. Modos dinámicos	15
1.2.2.1. Modulación en amplitud	15
1.2.2.2. Modulación en frecuencia	18
1.3. El método de oxidación local.	18
1.4. Cinética de la oxidación local.	21
1.4.1. Modelos cinéticos.	21
1.4.2. Factores que influyen en el crecimiento de los óxidos.	26
1.5. Fabricación de dispositivos.	29
1.6. Bibliografía.	33
 Capítulo 2. Oxidación local en contacto y en no-contacto.	 41

2.1. Descripción experimental	42
2.1.1. Preparación de las puntas.	42
2.1.2. Limpieza de la muestra.	43
2.1.3. Desarrollo del experimento.	43
2.2. Estudio cinético comparativo: Resultados experimentales.	45
2.2.1. Anchura frente a tiempo de oxidación.	46
2.2.2. Altura frente a tiempo de oxidación.	46
2.2.3. Relación altura/anchura frente a tiempo de oxidación.	47
2.3. Influencia del recubrimiento de la punta.	48
2.4. Discusión de los resultados.	49
2.4.1. Diferencias en la anchura de los óxidos.	49
2.4.2. Diferencias en la altura de los óxidos.	50
2.5. Influencia de la constante de la micropalanca.	52
2.6. Resumen	54
2.7. Bibliografía.	57
 Capítulo 3. Oxidación local de diferentes superficies conductoras y semiconductoras.	 59
3.1. Introducción.	60
3.2. Resultados experimentales.	61
3.2.1. Descripción del experimento.	61
3.2.2. Dependencia del campo umbral con el material.	62
3.2.3. Cinética de la oxidación en diferentes materiales.	63
3.3. Resumen	72
3.4. Bibliografía.	73
 Capítulo 4. Resolución del método de oxidación local.	 77

4.1. Introducción.	78
4.1.1. Descripción experimental.	78
4.2. Estudio de la forma de los óxidos: Influencia de la punta.	79
4.3. Fabricación de matrices: Periodicidad mínima.	85
4.4. Resumen	89
4.5. Bibliografía.	90
 Capítulo 5. Modificación de superficies en etanol.	 93
5.1. Introducción.	94
5.1.1. Descripción experimental.	94
5.2. Resultados experimentales.	96
5.2.1. Cinética de la reacción.	97
5.2.2. Naturaleza de las estructuras generadas.	100
5.2.3. Estabilidad de los motivos.	104
5.3. Análisis mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.	105
5.4. Resumen.	112
5.5. Bibliografía.	114
 Capítulo 6. Aplicaciones de la oxidación local: Crecimiento estructurado de moléculas orgánicas.	 117
6.1. Introducción.	118
6.2. Descripción experimental.	119
6.2.1. Diseño de las muestras.	120
6.3. Influencia de las condiciones de crecimiento.	122
6.3.1. Crecimiento de 3 nm de T6 a 120° C.	122
6.3.2. Crecimiento de 1.5 nm de T6 a 150° C.	124
6.4. Influencia de la topografía: Fabricación de franjas de óxido.	127
6.4.1. Caracterización topográfica.	128

6.5. Análisis de los resultados.	130
6.6. Resumen.	132
6.7. Bibliografía.	134
Capítulo 7. Conclusiones.	137
7.1. Conclusiones.	138
7.2. Bibliografía	143
Apéndice A. Programas de litografía.	145
Apéndice B. Corrección de la deriva y la histéresis.	149
Publicaciones.	153

Introducción

En este apartado se va a realizar una pequeña introducción sobre los aspectos más representativos de esta tesis. Asimismo se describirá brevemente el contenido de los diferentes capítulos.

1. Introducción.

En 1990 se demuestra que es posible oxidar una superficie aplicando un pulso de voltaje entre la punta de un Microscopio de Efecto Túnel y una muestra de silicio⁽¹⁾. Un poco más adelante se comprueba que el Microscopio de Fuerzas Atómicas es también capaz de oxidar una superficie en cualquiera de sus dos modos de trabajo, contacto y no-contacto⁽²⁻³⁾. Cuando, a finales de 1999 se inicia este trabajo de tesis, se habían realizado ya diversos estudios a nivel fundamental para intentar comprender los mecanismos que gobernaban el proceso. Se había comprobado la necesidad de la presencia de un menisco de agua entre la punta y la muestra que suministrara los aniones necesarios para la reacción⁽⁴⁻⁶⁾ así como la producción de defectos cargados dentro del óxido que podían explicar la cinética observada⁽⁷⁾. Los logros prácticos también eran evidentes. Utilizando esta técnica se habían fabricado diversos dispositivos de tamaño nanométrico como transistores de efecto campo⁽⁸⁾, transistores de un solo electrón⁽⁹⁾ o uniones Josephson⁽¹⁰⁾. Se había demostrado la alta reproducibilidad y estabilidad de los motivos creados⁽⁶⁾ lo que había permitido la fabricación de memorias de alta densidad capaces de almacenar hasta 100 Gb/cm². Se trataba por tanto de un método de litografía altamente competitivo capaz de producir estructuras con una resolución difícilmente alcanzable por otras técnicas.

En este trabajo de tesis se han estudiado diversos factores que pueden afectar al proceso de oxidación local y que pueden ayudar a entender la cinética de la reacción. Tratando el sistema punta-agua-muestra como una celda electroquímica⁽⁶⁾, se han ido variando cada una de las partes para ver cómo influye en el resultado final. A lo largo de este trabajo se verán las diferencias que se han encontrado al oxidar en los diferentes modos de operación del Microscopio de Fuerzas⁽¹¹⁾, al cambiar de sustrato o al variar el líquido con el que se forma el cuello⁽¹²⁾. Se ha estudiado también la influencia de la punta sobre el tamaño final de los óxidos así como el límite de resolución alcanzable con esta técnica⁽¹³⁾. Se trata por tanto de un trabajo prácticamente fundamental en el que se presentan algunos resultados que afectan a la cinética de oxidación y establecen límites de resolución del método con las técnicas actuales. Finalmente se han buscado aplicaciones prácticas en el crecimiento estructurado de moléculas orgánicas que pueden ser interesantes para fabricar dispositivos de tamaño nanométrico⁽¹⁴⁾.

2. Estructuración del trabajo.

La mayor parte de esta tesis se dedica al estudio de aspectos fundamentales de la oxidación local. Este tema constituye el bloque central del trabajo, y abarca desde el capítulo 2 hasta el 5. A continuación se detallan brevemente los temas tratados en cada uno de los capítulos:

Capítulo 1.

En este primer capítulo consta de dos partes. Ya que el método de oxidación local utiliza el Microscopio de Fuerzas como herramienta de litografía primero se describirá el funcionamiento de este aparato así como los diferentes modos de operación. La segunda parte se centrará en el método de oxidación local. Se realizará un repaso histórico a las aportaciones al estudio de la cinética de la reacción y se introducirán los factores que tienen más influencia en el tamaño final de los óxidos. Finalmente se mostrará como se ha empleado esta técnica para fabricar diferentes dispositivos de tamaño nanométrico.

Capítulo 2.

El Microscopio de Fuerzas puede operar en dos modos distintos de trabajo: el modo de contacto y el de no-contacto. Desde el descubrimiento de la oxidación local se han empleado indistintamente los dos modos para fabricar los óxidos. En este capítulo se va a realizar un estudio comparativo de la oxidación local en contacto y en no-contacto para determinar si existen diferencias en las marcas producidas. Se mostrará como los resultados obtenidos permiten establecer el modo de no-contacto como el óptimo para realizar la oxidación local.

Capítulo 3.

En este capítulo se estudiará la oxidación local de diferentes superficies conductoras y semiconductoras. Se analizará la dependencia del campo umbral con el sustrato así como la cinética de reacción. Se comprobará que las leyes que rigen el crecimiento de los óxidos en aire son generales e independientes del material estudiado aunque existen diferencias en la velocidad de oxidación que pueden ser explicadas en función de las propiedades físicas de los sustratos.

Capítulo 4.

En la fabricación de dispositivos de tamaño nanométrico a veces es necesario realizar motivos con un tamaño en torno a los 10 nm. En este capítulo se analizarán los límites de resolución alcanzables por el método de oxidación local con las herramientas actuales así como la influencia de la punta del microscopio en la determinación de las dimensiones laterales de las marcas de óxido.

Capítulo 5.

Hasta este momento los experimentos se han efectuado en aire utilizando el agua del ambiente para formar el cuello entre punta y muestra. En esta parte se observará qué sucede cuando se cambia el medio líquido de agua a etanol. Se compararán los resultados de la reacción con los del agua y se analizará la naturaleza de las estructuras producidas.

Capítulo 6.

Aparte de los estudios fundamentales del método de oxidación local que ayudan a comprender y a mejorar la técnica, para establecerla como herramienta de litografía competitiva es necesario que presente aplicaciones prácticas. En el último capítulo de la tesis se utilizarán los óxidos locales para inducir el crecimiento de moléculas orgánicas en direcciones preferentes. Se mostrará cómo las moléculas forman islas que siguen el motivo marcado por los óxidos. Este método se podría emplear en la fabricación de transistores moleculares a escala nanométrica.

Finalmente, en el capítulo 7 se presentarán unas conclusiones generales de los resultados más importantes de esta tesis. Se han añadido también dos apéndices relativos al proceso de litografía. En el apéndice A se ha incluido un ejemplo de uno de los programas que se han utilizado para fabricar las marcas de óxido, mientras que en el apéndice B se señala cómo afecta la histéresis y a la deriva de los piezos a la forma y tamaño de los motivos y cómo deben ser corregidos en los programas.

3. Bibliografía

- 1 J.A. Dagata, J. Schneir, H.H. Harary, C.J. Evans, M.T. Postek, J. Bennet, *Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air*, Appl. Phys. Lett. 56, 2001 (1990)
- 2 H.C. Day, D.R. Allee, *Selective area oxidation of silicon with a scanning force microscope*, Appl. Phys. Lett. 62, 2691 (1993)
- 3 D. Wang, L. Tsau, K.L. Wang, *Nanometer-structure writing on Si(100) surfaces using a non-contact-mode atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 65, 1415 (1994)
- 4 H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura, H. Masuhara, *Tip-induced anodization of titanium surfaces by scanning tunneling microscopy: A humidity effect on nanolithography*, Appl. Phys. Lett. 63, 1288 (1993)
- 5 R. García, M. Calleja, F. Pérez-Murano, *Local oxidation of surfaces by dynamic force microscopy: nanofabrication and water bridge formation*, Appl. Phys. Lett. 72, 2295 (1998)
- 6 R. García, M. Calleja and H. Rohrer, *Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy: Field-induced formation of nanometer-size water bridges*, Journal of Applied Physics 86, 1898 (1999)
- 7 J.A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh, K. Matsumoto, H. Yokoyama, *Role of space charge in scanned probe oxidation*, J. Appl. Phys. 84, 6891 (1998)
- 8 E.S. Snow, P.M. Campbell, R.W. Rendell, F.A. Buot, D. Park, C.R.K. Marrian and R. Magno, *A metal/oxide tunneling transistor*, Appl. Phys. Lett. 72, 3071 (1998)
- 9 J. Shirakashi, K. Matsumoto, N. Miura and M. Konagai, *Single-electron transistors (SETs) with Nb/Nb oxide system fabricated by atomic force microscope (AFM) nano-oxidation process*, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L1257 (1997)
- 10 V. Bouchiat, M. Faucher, C. Thirion, W. Wernsdorfer, T. Fournier, B. Pannetier, *Josephson junctions and superconducting quantum interference devices made by local oxidation of niobium ultrathin films*, Appl. Phys. Lett. 79, 123 (2001)
- 11 M. Tello and R. García, *Nano-oxidation of silicon surfaces: Comparison of noncontact and contact atomic-force microscopy methods*, Appl. Phys. Lett. 79, 424 (2001)
- 12 M. Tello, R. García, *Giant growth rate in nano-oxidation of p-silicon surfaces by using ethyl alcohol liquid bridges*, Appl. Phys. Lett. 83, 2339 (2003)
- 13 M. Tello, F. García, R. García, *Linewidth determination in local oxidation nanolithography of silicon surfaces*, J. Appl. Phys. 92, 4075 (2002)
- 14 R. García, M. Tello, J.F. Moulin, F. Biscarini, *Size and shape controlled growth of molecular nanostructures on silicon oxide templates* (enviado a Nature Materials).

Capítulo 1

El Microscopio de Fuerzas como herramienta de Nanolitografía: El método de oxidación local

A lo largo de esta tesis se ha empleado el Microscopio de Fuerzas como herramienta de litografía por lo que parte de este primer capítulo se va a dedicar a la descripción de sus componentes, a explicar en qué se basa su funcionamiento y sus posibles modos de operación. A continuación se describirán los fundamentos del método de litografía empleado en el trabajo: la oxidación local. Se analizarán las teorías cinéticas propuestas hasta la fecha y se presentarán algunas de sus aplicaciones en la fabricación de diferentes dispositivos.

1.1. El Microscopio de Fuerzas: Descripción y funcionamiento.

En la Figura 1.1 se muestra una fotografía del Microscopio de Fuerzas utilizado en los experimentos descritos en este trabajo de tesis. Se trata de un microscopio comercial, un Nanoscope III de la marca Digital Instruments. En la figura se reseñan los elementos principales. En la cabeza se sitúan la muestra a medir y el elemento sensor. La muestra se coloca sobre una serie de tubos piezoeléctricos que permiten su desplazamiento a lo largo de los tres ejes espaciales. En la base se encuentra la electrónica del aparato así como las conexiones exteriores. Para evitar las vibraciones mecánicas, el microscopio se posiciona sobre una plataforma o una columna antivibraciones. En experimentos que requieran control de humedad se emplea una campana con entradas para nitrógeno seco o saturado de vapor de agua. A continuación se describirán los principios básicos de funcionamiento de un AFM así como los elementos de los que consta.

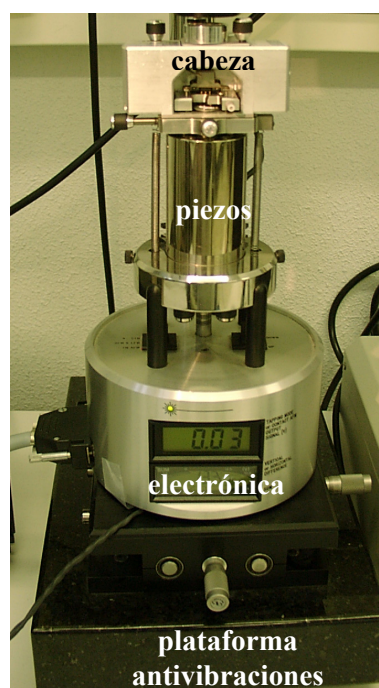


Figura 1.1. Microscopio de Fuerzas empleado en este trabajo de tesis.

En la Figura 1.2 (a) se muestra la cabeza del AFM del laboratorio. Se puede ver que la muestra se coloca sobre los tubos piezoeléctricos contenidos dentro del cilindro metálico señalado en la Figura 1.1. Sobre la muestra se sitúa la micropalanca al extremo del cual se halla una punta que va a ser el elemento sensor. El esquema de funcionamiento de un AFM se puede ver en la Figura 1.2 (b). Se hace incidir un haz de luz láser en la cara posterior de la micropalanca, cuyo reflejo se recoge sobre un fotodiodo segmentado en cuatro secciones. Para poder operar y ser capaces de obtener una imagen de la superficie hay que mantener constante la fuerza de interacción entre los átomos de la punta situada al extremo de la micropalanca y de la superficie de la muestra. Esto se consigue manteniendo constantes propiedades de la micropalanca como pueden ser su deflexión, su amplitud o su frecuencia de oscilación. En función de la propiedad que se controle se operará en uno de los distintos modos de trabajo del AFM, como son el modo de contacto, la modulación en amplitud o la modulación en frecuencia^(1,2). Estos modos de operación se describirán en el apartado 1.3 de este capítulo.

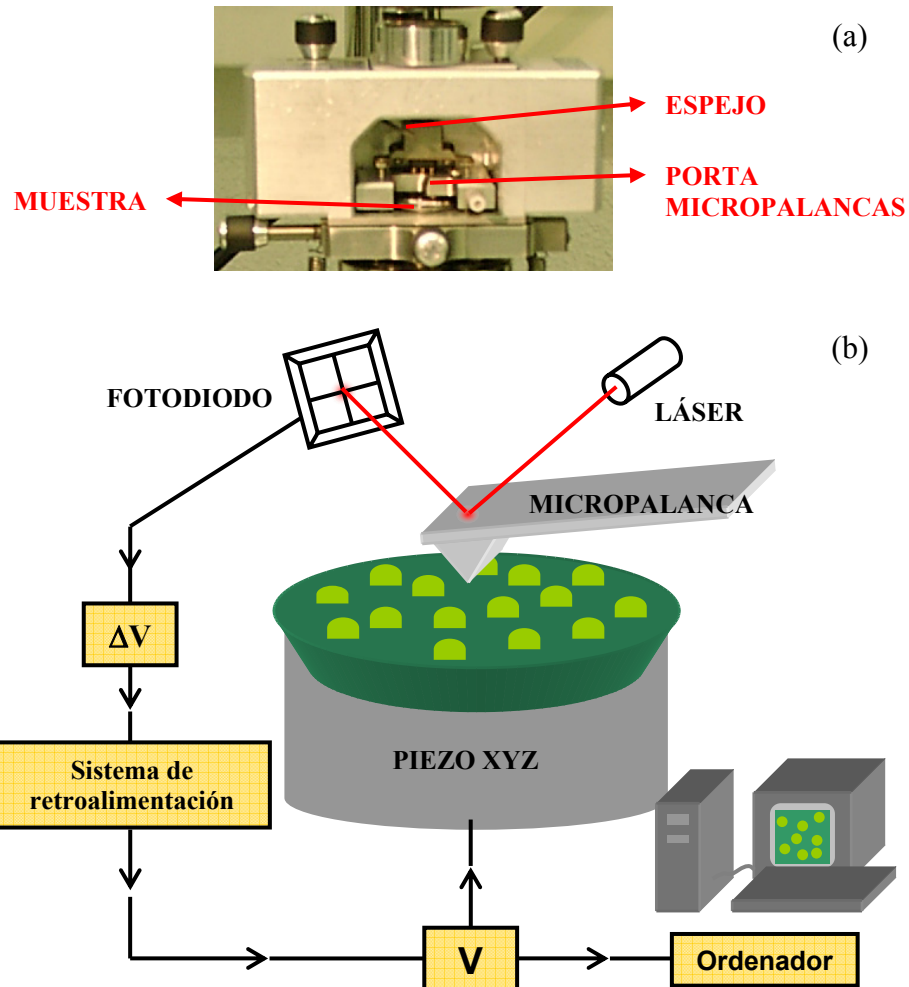


Figura 1.2. (a) Detalle de la cabeza del AFM de la figura 1.1. (b) Esquema del funcionamiento de un microscopio de fuerzas.

Inicialmente se elige un valor de la propiedad que vayamos a mantener constante (deflexión, amplitud o frecuencia). Este valor se corresponde con una determinada intensidad de la luz que le llega al fotodiodo. Cuando la punta comienza a moverse sobre la superficie los cambios en la topografía van a implicar cambios en la fuerza de interacción entre los átomos de la punta y la muestra por lo que la propiedad que se deseaba mantener constante va a cambiar (la punta se deflectará hacia arriba o hacia abajo, o bien se amortiguará su amplitud de oscilación o bien la frecuencia de oscilación se desplazará a valores mayores o menores). El sistema de retroalimentación del aparato detectará estos cambios en la

intensidad de luz del fotodiodo y enviará una señal de voltaje a los tubos piezoeléctricos para que se contraigan o se expandan de forma que se recupere el valor inicial de la propiedad. Los voltajes aplicados a los piezos se recogen en un ordenador que los transforma en desplazamientos a partir de la sensibilidad del piezoeléctrico. De esta forma es posible construir un mapa topográfico de la muestra en las tres direcciones espaciales.

A continuación se describirán con más detalle los elementos principales de un AFM.

1.1.1. La micropalanca y la punta

Como Binnig, Quate y Gerber comentaron en su artículo ⁽³⁾, en este tipo de microscopios la micropalanca (o *microcantilever* en inglés) al extremo de la cual está situada la punta, va a ser un elemento crucial a la hora de poder tomar imágenes. La micropalanca debe deflectarse lo máximo posible ante la acción de una fuerza por lo que se deben emplear micropalancas blandas. Sin embargo, también se necesita que sea lo suficientemente dura como para que su frecuencia de resonancia sea superior a las vibraciones típicas de los edificios (en torno a 100 Hz) por lo que hay que llegar a un compromiso entre ambos requerimientos. La frecuencia de resonancia de la micropalanca viene dada por: $f_0 = (1 / 2\pi)(k / m_0)^{1/2}$, siendo k la constante de fuerza de la micropalanca y m_0 la masa efectiva de la misma. La relación k / m_0 debe ser lo mayor posible por lo que si k disminuye para obtener una micropalanca más blanda, m_0 tendrá también que disminuir para que la frecuencia de resonancia sea lo suficientemente elevada. En la Figura 1.3 (a)-(b) se muestran dos fotografías realizadas con un Microscopio Electrónico de Barrido de una micropalanca de un AFM ⁽⁴⁾ al extremo de la cual se sitúa la punta. Las puntas comerciales suelen tener radios finales de unos 20-30 nm, aunque en ocasiones pueden reducir este radio hasta unos 10 nm. El radio final de la punta es muy importante ya que va a ser el elemento que limite la resolución de la imagen.

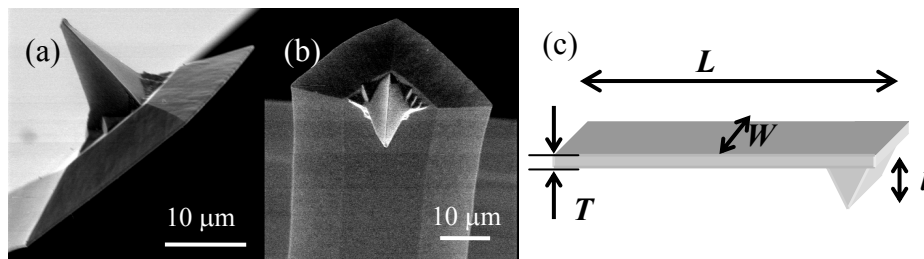


Figura 1.3. (a) y (b) Imágenes de una punta de AFM obtenidas con un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). (c) Esquema de la micropalanca de un AFM.

Las micropalancas comerciales suelen ser de silicio o de nitruro de silicio. Se caracterizan por una frecuencia de resonancia y una constante de fuerza que van a depender de sus dimensiones. En función de sus características se emplearán para trabajar en el *modo de contacto* del AFM, que requiere micropalancas más rígidas, o bien, en los *modos dinámicos*, que requieren puntas más blandas y por tanto, según se ha comentado anteriormente, tendrán frecuencias de resonancia mayores. Las dimensiones de las micropalancas de contacto suelen ser de 100-200 μm de longitud, 15-20 μm de anchura y un espesor de 0.4-0.8 μm . Las puntas empleadas en los modos dinámicos tienen longitudes en torno a las 100 μm , sus anchuras están en torno a las 30 μm y espesores en torno a 4 μm . Las dimensiones van a servir para calcular las constantes de fuerza normal mediante la expresión^(5,6):

$$k = \frac{EWT^3}{4L^3} \quad (1.1)$$

donde E es el módulo de Young, W , L y T son la anchura, la longitud y el espesor de la micropalanca del AFM (ver Figura 1.3 (c)). Las puntas comerciales de contacto empleadas en este trabajo tienen constantes de fuerza que oscilan entre los 0.05 y los 0.75 N/m y frecuencias de resonancia entre los 22 y los 88 kHz, mientras que las empleadas en los modos dinámicos tienen constantes de fuerza en torno a 40 N/m y sus frecuencias de resonancia están en torno a los 300 kHz.

1.1.2. Desplazamiento de la muestra: Piezoeléctricos

El efecto piezoeléctrico fue descubierto por Pierre y Jacques Curie en el año 1880. Al aplicar una tensión mecánica a un cierto tipo de cristales como el titanato de bario o el cuarzo se producía una respuesta eléctrica creándose cargas eléctricas de signo opuesto en los lados. Este efecto podía producirse también al contrario, es decir, si se aplicaba un voltaje a un cristal piezoeléctrico éste se comprimiría o expandiría en función de la polaridad del pulso. Este tipo de materiales, los cristales piezoeléctricos, son los que se emplean en la actualidad para mover la punta o la muestra del AFM. El material más utilizado es el titanato de plomo y zirconio o PZT. En la Figura 1.4 se muestra una fotografía de uno de los sistemas de desplazamiento empleados en el laboratorio. Dentro del cilindro metálico se encuentra un tubo piezoeléctrico segmentado en diferentes secciones que van a poder ser operadas de forma independiente⁽⁷⁾. Esto posibilitará el



Figura 1.4. Escáner empleado en los experimentos descritos en esta tesis.

desplazamiento en los tres ejes espaciales en función del voltaje aplicado a cada sección del tubo, ya que cada segmento piezoeléctrico permite el movimiento en un sentido u otro de los ejes X, Y y Z. En los experimentos descritos en esta tesis se han empleado dos escáner diferentes; uno, cuyos desplazamientos máximos lateral y vertical son de 12 y 3 μm respectivamente, y otro, cuyos desplazamientos máximos lateral y vertical son de 150 y 5.5 μm respectivamente.

El principal problema que presentan los sistemas piezoeléctricos se debe a la no-linealidad y la deriva de los mismos. El material piezoeléctrico no responde de manera lineal a la aplicación de un voltaje y su desplazamiento depende del tiempo^(8,9). Este comportamiento se corrige en tiempo real mediante un software apropiado, que tiene en cuenta la dependencia del desplazamiento con el voltaje aplicado y el tiempo, de forma que las imágenes que se obtienen tienen un error inferior al 5%. Debido a que los valores de los parámetros empleados en la corrección cambian con el tiempo, hay que realizar una calibración del sistema piezoeléctrico cada cierto tiempo para actualizar los parámetros relacionados con los fenómenos de no-linealidad y deriva. Más adelante, en los capítulos relacionados con la oxidación local, se verá la influencia de la no-linealidad y deriva de los piezoeléctricos en la creación de motivos.

1.1.3. Detección del movimiento: El fotodiodo

El AFM que aparece en la Figura 1.1 utiliza un fotodiodo para medir el movimiento de la micropalanca aunque no siempre se ha utilizado este método. Inicialmente, Binnig, Quate y Gerber emplearon un STM para medir los desplazamientos⁽³⁾. Situaban la punta del STM sobre la micropalanca del AFM y mediante las variaciones de la corriente túnel eran capaces de determinar la deflexión de la micropalanca. Más adelante se desarrollaron otros métodos de detección basados en interferometría óptica^(10,11) o materiales piezoresistivos⁽¹²⁾. En la actualidad, el sistema de detección óptica es el más extendido para registrar el movimiento de la micropalanca⁽¹³⁾. Un haz de luz láser se hace incidir sobre la cara anterior de la micropalanca y su reflejo se recoge en un fotodiodo segmentado en cuatro secciones, como ya se ha indicado en la Figura 1.2. Este sistema permite detectar simultáneamente la deflexión de la micropalanca, que es directamente proporcional a las fuerzas normales, y la torsión de la misma, relacionada con las fuerzas de fricción⁽⁵⁾. Para traducir la variación en la intensidad de luz recogida en el fotodiodo en desplazamientos de la micropalanca hay que calibrar el fotodiodo. Esto se realiza midiendo la pendiente de las curvas de la deflexión o de la amplitud de la oscilación frente a la distancia a la muestra. Hay que señalar que lo que se detecta en el fotodiodo en realidad es la inclinación de la micropalanca por efecto de las fuerzas de interacción. Sin embargo, se puede calcular el desplazamiento vertical correspondiente a una determinada inclinación.

La resolución vertical del AFM también va a estar limitada por el ruido térmico, de ahí que para obtener resolución atómica haya que trabajar a bajas temperaturas⁽¹⁴⁾. Considerando una micropalanca de constante k , el mínimo desplazamiento vertical que se puede detectar a temperatura ambiente (300 K) viene dado por el teorema de equipartición de la energía:

$$\left\langle \frac{1}{2} k (\Delta z)^2 \right\rangle \approx \frac{1}{2} k_B T \quad (1.2)$$

Así, para una micropalanca de $k = 40 \text{ N/m}$, $\Delta z \sim 0.01 \text{ nm}$.

1.2. Modos de trabajo del AFM

Inicialmente el AFM se operaba en el llamado *Modo de Contacto*, en el cual, la punta y la muestra se encontraban en contacto continuo⁽³⁾. Este método de trabajo presentaba serios inconvenientes ya que además de producir el desgaste de las puntas debido a las fuerzas de fricción con la superficie, podía dañar muestras blandas impidiendo su correcta visualización. Más adelante se desarrollan los conocidos como *Modos Dinámicos*, en los que la micropalanca oscila sobre la superficie⁽²⁾. En este caso se distinguen dos formas de operación: la *Modulación en Amplitud*⁽¹⁵⁾ (AM-AFM) y la *Modulación en Frecuencia*⁽¹⁶⁾ (FM-AFM). A continuación se describirán cada uno de estos modos de operación del AFM, haciendo especial hincapié en la Modulación en Amplitud, ya que ha sido el modo empleado en la realización de la gran mayoría de experimentos descritos en esta tesis.

1.2.1. Modo de contacto

En este modo de trabajo el parámetro sobre el que actúa el sistema de retroalimentación es la deflexión de la micropalanca. Inicialmente se elige una deflexión de la micropalanca que debe mantenerse constante a lo largo de todo el análisis de la superficie. Cuando las fuerzas de interacción provocan un cambio en la deflexión de la micropalanca, la intensidad de luz que recoge el fotodiodo también varía. El sistema de retroalimentación detecta estos cambios y envía señales al tubo piezoeléctrico para que se contraiga o se expanda hasta que recupere el valor de la deflexión marcado inicialmente. Esta deflexión (z) es proporcional a la fuerza de interacción entre la punta y la superficie (F_{ts}) ya que, considerando la micropalanca como un muelle de constante elástica k : $F_{ts} = -k z$.

En la Figura 1.5 se muestra el comportamiento de la deflexión de la micropalanca con la distancia entre punta y muestra. Como ya se ha comentado la deflexión es proporcional a la fuerza de interacción entre la punta y la muestra

mediante la relación: $F_{ts} = -k z$. Veamos qué sucede a medida que la punta y la muestra se van acercando.

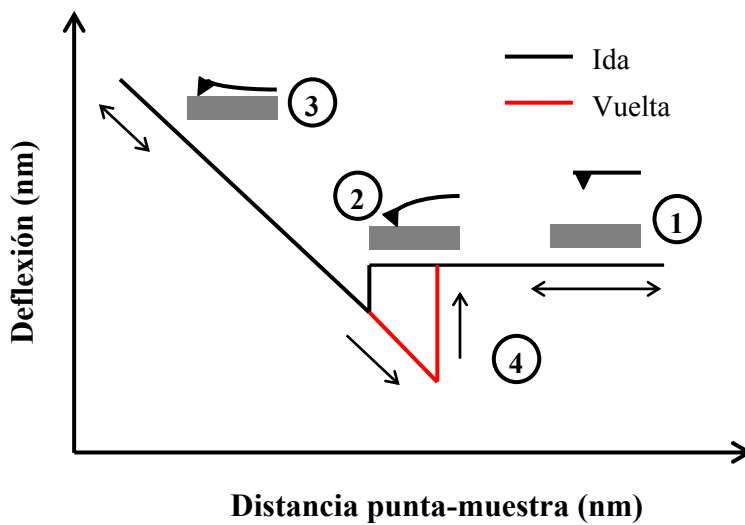


Figura 1.5. Comportamiento de la deflexión de la micropalanca con la distancia entre la punta y la muestra. La deflexión es proporcional a la fuerza entre la punta y la muestra ya que $F_{ts} = -kz$.

En la posición marcada como 1 en la Figura 1.5 la punta está alejada de la superficie y las fuerzas de interacción son débiles. A medida que punta y muestra siguen acercándose llega un momento, señalado en la figura como punto 2, en que la punta está tan cerca de la superficie que el gradiente de la fuerza de interacción dF_{ts}/dz es mayor que la constante de la micropalanca k produciéndose lo que se conoce como *salto al contacto* (*jump to contact* en inglés). La micropalanca se deflecta por efecto de las fuerzas atractivas tipo Van der Waals hasta que entra en contacto con la muestra. A partir de ese momento, si la muestra se sigue acercando a la punta la micropalanca se deflectará en sentido contrario (punto 3 de la Figura 1.5) ya que también van a entrar en juego fuerzas repulsivas. Es en esta zona de la curva donde se va a elegir la deflexión inicial de la micropalanca para poder medir en el modo de contacto. En la Figura 1.5 se muestra también qué sucede si en lugar de acercar la muestra, vamos alejándola. El punto en el que punta y muestra dejan de estar en contacto no coincide con el camino de ida sino que la muestra debe retroceder unos nanómetros más para dejar de estar en contacto con la punta (punto 4). Esto se debe a la presencia de fuerzas de capilaridad por la formación de cuellos de agua o por presencia de contaminantes en la superficie, que van a provocar la

aparición de histéresis en la curva de deflexión por lo que el proceso no es reversible.

El requisito básico para poder tomar imágenes en el modo de contacto es que la fuerza que la micropalanca ejerce sobre la muestra sea menor que la fuerza de enlace de los átomos en la punta y en la muestra ⁽³⁾. Las constantes de fuerza interatómicas suelen ser del orden de 10 a 100 N/m aunque en muestras biológicas pueden llegar a ser de unos 0.1 N/m por lo que las constantes de las micropalancas empleadas en el modo de contacto suelen estar entre 0.01 y 5 N/m ⁽¹⁴⁾. En el modo de contacto se ha conseguido obtener resolución atómica a bajas temperaturas para minimizar el ruido térmico ⁽¹⁷⁾ o bien sumergiendo la punta y la muestra en un líquido para compensar las fuerzas atractivas de largo alcance ⁽¹⁸⁾. Sin embargo, este método no es el más óptimo para visualizar muestras blandas debido a la existencia de fuerzas normales y laterales ⁽¹⁹⁾. El desarrollo de los modos dinámicos del AFM, que se explicará a continuación, posibilita la visualización de superficies en ausencia de contacto, por lo que es posible obtener imágenes a alta resolución de muestras biológicas.

1.2.2. Modos dinámicos

En el caso de los modos dinámicos la micropalanca oscila sobre la superficie con unos ciertos valores de amplitud y frecuencia. En función del parámetro sobre el que vaya a actuar el sistema de retroalimentación, amplitud o frecuencia, se distinguen los dos modos dinámicos del AFM *Modulación en Amplitud*: AM-AFM y *Modulación en Frecuencia*: FM-AFM. A continuación se describirán cada uno de ellos.

1.2.2.1. Modulación en amplitud

En el año 1987 Martin, Williams y Wickramasinghe demuestran que es posible operar el microscopio de fuerzas haciendo oscilar la micropalanca por encima de la superficie ⁽¹⁵⁾ cerca de su frecuencia natural de resonancia f_0 a una amplitud constante A elegida por el usuario. Cuando la punta se acerca a la superficie, las fuerzas de interacción entre punta y muestra provocan una amortiguación de la amplitud de oscilación. El sistema de retroalimentación actúa estirando o contrayendo el piezo, hasta que la amplitud recupera su valor inicial. De esta manera se registrará el mapa topográfico de la superficie de la muestra.

Más adelante se observó que según las condiciones de trabajo elegidas era posible operar en ausencia de contacto con la superficie o bien estableciendo contacto al final de cada oscilación. Este último modo de operación se conoce como *tapping mode AFM*⁽²⁰⁾. En la Figura 1.6 se muestra una curva de amplitud en función de la distancia punta-muestra.

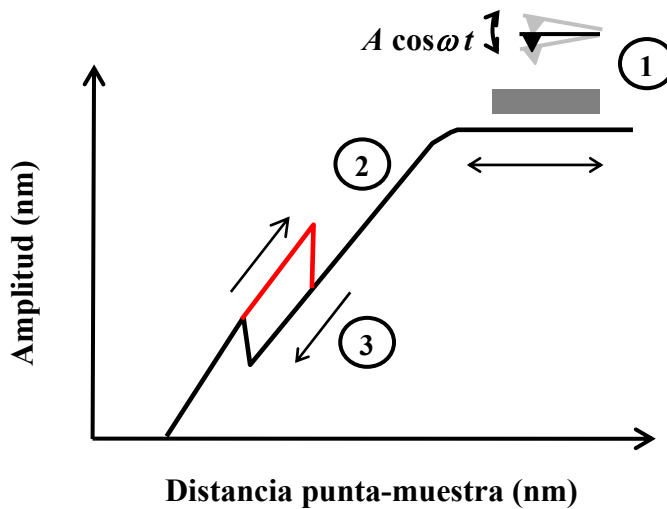


Figura 1.6. Variación de la amplitud de la oscilación de la micropalanca en función de la distancia entre la punta y la muestra. En el punto 2 de la figura se observa el salto discontinuo entre los dos posibles estados de oscilación.

En el punto 1 de la curva, la micropalanca oscila libremente con una frecuencia cercana a f_0 . La punta está lejos de la muestra por lo que la fuerza de interacción entre ambas es pequeña y no suficiente para amortiguar la amplitud de oscilación. A medida que punta y muestra se acercan, como es de esperar, las fuerzas de interacción entre ambas provocan una amortiguación de la amplitud (punto 2). Esta va disminuyendo hasta que se hace cero. En algunas curvas experimentales se encontró que el decrecimiento de la amplitud con la distancia no era monótono, sino que presentaba una pequeña discontinuidad, representada en el punto 3 de la Figura 1.6⁽²¹⁾. Este salto discontinuo se producía además en distinta posición en las curvas de ida y vuelta. Teóricamente se demostró que tanto los saltos que aparecían en las curvas como los fenómenos de histéresis asociados, se debían a la coexistencia de dos estados posibles de oscilación de la micropalanca. Si consideramos que la micropalanca es un oscilador armónico forzado de masa puntual⁽²²⁾, su ecuación de movimiento viene dada por^(21,23):

$$m\ddot{z} = -kz - \frac{m\omega_0}{Q} + F_0 \cos(\omega t) + F_{ts} \quad (1.3)$$

El primer miembro de la ecuación representa la fuerza total que actúa sobre el sistema micropalanca-punta. En el segundo miembro de la ecuación aparecen las fuerzas que actúan sobre este sistema. El primer término describe la respuesta elástica del sistema, el segundo término representa la fuerza de amortiguación, el tercero la fuerza excitadora de la micropalanca y el término F_{ts} las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra. Como componente atractiva de esta fuerza de interacción total se incluye la fuerza de Van der Waals entre una esfera y un plano⁽²⁴⁾. Las fuerzas repulsivas vienen dadas por modelos de mecánica de contacto tipo DMT o JKR^(25,26), que tienen en cuenta la carga aplicada sobre la superficie y la naturaleza del material.

El hecho de que las fuerzas de interacción entre punta y muestra tengan un carácter no-lineal va a provocar la coexistencia de dos soluciones posibles en la ecuación de movimiento⁽²⁷⁾ (ecuación 1.3) que se corresponden con cada una de las ramas encontradas experimentalmente. Una de las soluciones, conocida como estado de baja amplitud se asocia a la ausencia de contacto entre punta y muestra y a la presencia mayoritaria de fuerzas atractivas. En la otra solución, la correspondiente al estado de alta amplitud, predominan fuerzas de carácter repulsivo y existe contacto entre punta y muestra al final de cada oscilación. La representación en el espacio de las fases de cada uno de estos estados permite predecir el comportamiento de la micropalanca para unas condiciones dadas⁽²⁰⁾.

La existencia de una zona de biestabilidad es importante en la visualización de una superficie. Si en la curva de la Figura 1.6 se elige una amplitud de trabajo que esté por encima o por debajo de la zona de coexistencia de soluciones, se obtendrá una imagen estable, mientras que la operación del AFM en la zona de biestabilidad producirá una imagen ruidosa, ya que cualquier pequeña perturbación provocará un cambio de estado de oscilación en la micropalanca. Además, el hecho de que cada una de estas soluciones esté asociada a la presencia predominante de un tipo de fuerzas (atractivas o repulsivas) permite elegir unas condiciones óptimas de trabajo en función del tipo de sustrato a visualizar. Trabajando en el estado de baja amplitud se consiguen obtener imágenes de alta resolución de anticuerpos⁽²⁸⁾, mientras que la operación del AFM en el modo de alta amplitud provoca daños irreversibles en este tipo de muestras blandas.

Aparte de permitir tomar imágenes a alta resolución, la Modulación en Amplitud es capaz de discernir la composición química de una superficie. Cuando la micropalanca se excita y se hace oscilar sobre la superficie, la oscilación resultante está desfasada una cantidad ϕ con respecto a la señal excitadora.

Teóricamente se demostró que este desfase estaba relacionado con la disipación de energía entre la punta y la muestra⁽²³⁾. La disipación de energía va a depender del material por lo que al analizar una superficie formada por materiales de diferente composición química se va a obtener contraste de fase. Estos mapas de fase no constituyen sin embargo un mapa espectroscópico de la muestra ya que no se puede distinguir qué material es. Algunos modelos teóricos proponen que la visualización de la superficie utilizando los armónicos superiores es más sensible a la composición química de la muestra y permitirían realizar espectroscopia con el AFM⁽²⁹⁾.

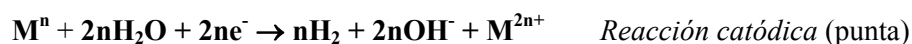
1.2.2.2. Modulación en frecuencia

En el año 1991 Albrecht, Grutter, Horne y Rugar introducen el modo de *Modulación en Frecuencia* (FM-AFM)⁽¹⁶⁾. En este modo de trabajo, se hace oscilar una micropalanca con una constante de fuerza k y una frecuencia de resonancia f_0 a una amplitud constante A . Las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra provocan cambios en la frecuencia de resonancia del sistema por lo que el sistema de retroalimentación actuará para mantener constante la frecuencia de oscilación inicial. Los movimientos del piezoeléctrico para conseguir que la frecuencia permanezca constante van a permitir obtener mapas topográficos de la superficie. La principal ventaja de la Modulación en Frecuencia radica en los tiempos de respuesta. Los cambios en amplitud y frecuencia no suceden de forma instantánea sino que necesitan un tiempo para producirse. En el caso de la Modulación en Amplitud el retardo en la respuesta es proporcional a $2Q/\omega_0$, siendo Q el factor de calidad de la micropalanca. Sin embargo, la Modulación en Frecuencia tiene tiempos de respuesta inversamente proporcionales a f_0 , es decir, no dependen de Q ^(2,14). En el año 1995 se obtuvo una imagen con resolución atómica de la superficie de silicio 7×7 ⁽³⁰⁾ utilizando micropalancas piezoresistivas que poseían elevados factores de calidad⁽¹²⁾. Más adelante se demostró que para obtener una imagen con resolución atómica en el modo de Modulación en Frecuencia había que emplear factores de calidad altos, amplitudes bajas (del orden de Å) y micropalancas con constantes elevadas (del orden de un centenar de N/m)⁽³¹⁾.

1.3. El método de oxidación local.

Desde que en el año 1990 se oxidara por primera vez una superficie de silicio empleando el STM como herramienta de litografía⁽³²⁾, ha habido muchos grupos que han intentado comprender los fenómenos físicos y químicos implicados en el proceso. Inicialmente se pensó que el campo eléctrico aplicado entre la punta y la muestra incrementaba la difusión de especies que contenían iones oxígeno hasta la interfase silicio-óxido de silicio donde tenía lugar la reacción. Se trataba de un fenómeno inducido por el campo eléctrico⁽³²⁾. En el año 1993 Sugimura y sus

colaboradores proponen que los óxidos producidos con el STM eran resultado de una reacción electroquímica en la que el agua absorbida en la punta del microscopio y en la superficie de la muestra iba a jugar un papel muy importante^(33,34). En condiciones normales de humedad, varias monocapas de agua están absorbidas tanto en la punta como en la muestra. Cuando la punta del STM se acerca suficientemente a la superficie se forma un cuello de agua de manera espontánea⁽³⁵⁾. Si se aplica un voltaje adecuado entre punta y muestra tendrán lugar dos reacciones electroquímicas, una en la interfase punta/agua y otra en la interfase muestra/agua. Si el voltaje aplicado a la muestra es negativo respecto al de la punta tiene lugar una reacción anódica en la superficie, mientras que en la punta tendrá lugar la reducción de hidrógeno. La muestra actuará como el ánodo de una celda electroquímica donde tiene lugar la oxidación y la punta actuará como el cátodo. Las reacciones generales que tienen lugar son⁽³⁶⁾:



Sugimura y sus colaboradores señalaron que el valor de la humedad relativa permitiría controlar el tamaño de los óxidos. En 1993 se publican por primera vez resultados de la oxidación de una superficie de silicio con un AFM⁽³⁷⁾ en el modo de contacto. Un año más tarde aparece el primer artículo sobre oxidación de superficies con un AFM en el modo de no-contacto con modulación en amplitud⁽³⁸⁾. Los autores indicaron que la oxidación en este modo de trabajo del AFM impediría el desgaste rápido de las puntas debido al contacto con la muestra. Experimentos posteriores en no-contacto evidenciaron la existencia de un voltaje umbral por debajo del cual no se producía oxidación⁽³⁹⁾. Más adelante se demostró que para que se produjera la oxidación en no-contacto era necesaria la presencia de un menisco de agua que uniera punta y muestra⁽⁴⁰⁻⁴¹⁾. Mientras que en el caso de la oxidación en contacto el menisco se formaba de manera espontánea, en no-contacto, había que formarlo. El voltaje umbral observado en los experimentos se relacionó con el voltaje necesario para formar un cuello de agua⁽⁴¹⁾. Las moléculas de agua de la muestra y la punta así como las del ambiente serían polarizadas debido a la presencia del campo eléctrico. La capa de agua situada en la superficie se iría deformando hasta llegar un momento en que se formaría el cuello⁽⁴²⁾. Experimentalmente se evidenció la presencia del cuello de agua registrando la amplitud de la oscilación de la micropalanca con un osciloscopio. Al aplicar el pulso de voltaje, debido a la presencia de fuerzas atractivas, la amplitud se va a amortiguar. Si el pulso ha sido lo suficientemente alto como para formar un cuello de agua entre punta y muestra, al dejar de aplicar el voltaje la amplitud seguirá amortiguada debido a la presencia de fuerzas de capilaridad⁽⁴⁰⁻⁴¹⁾. Una vez formado el cuello el campo eléctrico aplicado hidroliza las moléculas de agua en iones \mathbf{H}^+ y \mathbf{OH}^- . Como la constante dieléctrica del agua es 80 veces mayor que la del aire, los

iones se dirigirán a través del cuello de agua a la interfase metal/óxido donde se producirá la oxidación. El cuello de agua va a confinar también espacialmente la reacción química y su diámetro va a controlar el tamaño lateral de los óxidos formados⁽⁴³⁻⁴⁴⁾. Se trata por tanto de una reacción muy localizada. En la Figura 1.7 se muestra un esquema del proceso de oxidación local en el modo de no-contacto. A continuación se explicarán los pasos experimentales esquematizados en la figura.

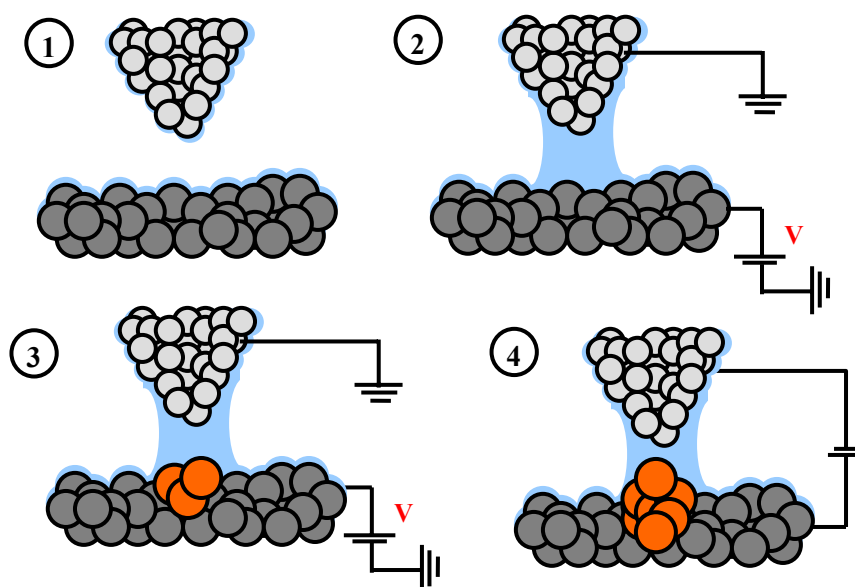


Figura 1.7. Esquema del proceso de oxidación local. 1) La punta oscila sobre la superficie. En condiciones ambientales hay una serie de monocapas de agua absorbidas en la punta y en la muestra. 2) Formación de un menisco de agua inducido por el campo eléctrico. 3) Oxidación de la superficie. 4) Variación del tamaño del óxido con las condiciones de oxidación.

- 1- Inicialmente la punta se encuentra oscilando a unos pocos nanómetros sobre la superficie de la muestra. Experimentalmente es posible medir la distancia punta-muestra obteniendo a la vez curvas de fuerza y amplitud frente a distancia punta-muestra⁽⁴¹⁾. En condiciones ambientales tanto en la punta del microscopio como la superficie de la muestra se encuentran adheridas una serie de monocapas de agua cuyo espesor variará con la humedad relativa.
- 2- Se aplica un pulso de voltaje positivo a la muestra por encima del valor umbral para formar el menisco de agua. La punta está a tierra. Se

comprueba la formación del cuello de agua registrando la amplitud de oscilación de la micropalanca en el osciloscopio; si continúa amortiguada después de aplicar el pulso, se ha formado el cuello.

- 3- Una vez formado el cuello, debido a la intensidad del campo eléctrico aplicado se produce la hidrólisis de las moléculas de agua en iones H^+ y OH^- . Los iones OH^- son arrastrados por el campo hacia la interfase óxido/metal, donde se produce la reacción. Durante todo el proceso explicado hasta aquí, el sistema de retroalimentación del microscopio permanece apagado. Cuando se termina de aplicar el pulso, se enciende el sistema de retroalimentación y se toma una imagen con la misma punta con la que se ha realizado la modificación. Se observa la aparición de una protuberancia en la superficie de la muestra. Estudios espectroscópicos así como ataques selectivos con HF demostraron que se trataba de óxidos^(32,33).
- 4- Se puede variar el tamaño del óxido cambiando las condiciones eléctricas. En función de la amplitud y duración del pulso se obtendrán óxidos más o menos grandes. En el próximo apartado se estudiará la cinética de la oxidación local, donde se verá la dependencia del tamaño lateral y vertical de los óxidos con el voltaje y tiempo de oxidación.

1.4. Cinética de la oxidación local.

Aunque ha habido muchos grupos que se han dedicado al estudio de la cinética de la oxidación local, todavía no existe una teoría que pueda explicar completamente qué está sucediendo⁽⁴⁵⁻⁵⁸⁾. La comprensión de los fenómenos que tienen lugar durante el crecimiento del óxido permitiría predecir y controlar su tamaño. A continuación se repasarán los diferentes modelos cinéticos propuestos así como los factores que influyen en el crecimiento. La mayoría de los experimentos descritos en los siguientes apartados se han realizado en superficies de silicio. Como se verá más adelante el comportamiento puede extenderse a otras superficies.

1.4.1. Modelos cinéticos.

En 1948 Cabrera y Mott publican un artículo sobre la cinética de oxidación en metales⁽⁵⁹⁾. Para películas de óxido muy delgadas observaron que inicialmente se producía una incorporación de oxígeno muy rápida al sustrato mientras que al alcanzar un determinado espesor (en torno a los 10 nm) la velocidad de crecimiento iba disminuyendo hasta alcanzar la saturación. Cabrera y Mott representaban la oxidación anódica en un electrolito que contiene iones oxígeno como un proceso difusivo en el que los iones tienen que ir superando sucesivas barreras energéticas para pasar de una posición intersticial a la siguiente. Al aplicar un campo eléctrico las barreras de potencial lo que facilita el proceso de oxidación, es decir, los iones

oxígeno van superando las sucesivas barreras de potencial empujados por el campo eléctrico hasta que se incorporan al metal⁽⁵⁹⁻⁶⁰⁾. En las etapas iniciales de la oxidación, el campo eléctrico es tan intenso que la velocidad de difusión de los iones a la intercara metal/óxido no es proporcional al campo. En este caso la velocidad de oxidación puede escribirse como⁽⁵⁹⁾:

$$\frac{dh}{dt} = u \exp\left(\frac{h_1}{h}\right) \quad (1.4)$$

donde $X_I(V) \sim 10^{-6} - 10^{-5}$ cm, $u = u_0 \exp(-W/kT) \sim 10^4$ cm/s, siendo W la barrera de energía que un ión debe de superar para pasar de una posición intersticial a otra. Esta ecuación se puede integrar considerando que $X \ll X_I$ para dar la relación:

$$\frac{h}{h_1} = \ln\left(\frac{h_1 u t}{h_L^2}\right) \quad (1.5)$$

donde X_L es un espesor límite por encima del cual la película deja de crecer.

Teniendo en cuenta el modelo de Cabrera y Mott, Teuschler y colaboradores intentaron ajustar sus datos experimentales a la ley logarítmica inversa, sin embargo, no obtuvieron resultados positivos. Observaron que el crecimiento vertical de los óxidos se ajustaba mejor a una potencia del tiempo, o lo que es lo mismo, a una potencia del inverso de la velocidad de oxidación⁽⁴⁶⁾:

$$h = \alpha_0 (U_{ox} - U_{th}) \left(\frac{v_0}{v_{ox}} \right)^\gamma \quad (1.6)$$

siendo U_{ox} el voltaje de oxidación, U_{th} el voltaje umbral por debajo del cual no se produce la reacción química⁽³⁹⁻⁴¹⁾, v_{ox} la velocidad de oxidación (inversamente proporcional al tiempo de oxidación), v_0 una constante de valor arbitrario (en este artículo $v_0 = 1$ μm/s) y α y γ parámetros que se ajustan experimentalmente. En el caso del silicio se obtuvieron valores de $\gamma \sim 1/4$.

Gordon y colaboradores habían hablado de la importancia de los grupos OH para que se produjera la oxidación⁽⁶¹⁾. La difusión de los iones OH⁻ y O⁻ tiene lugar desde la superficie del óxido hasta la interfase silicio/óxido de silicio inducida por el campo eléctrico que se crea debido a la diferencia de potencial entre la capa de oxígeno absorbida en la superficie y la intercara. A este potencial debe sumársele el potencial externo aplicado. En estas condiciones se cumple la condición impuesta en el modelo de Cabrera y Mott ya que el campo eléctrico es tan elevado que la velocidad de difusión de los iones ya no es proporcional a él⁽⁵⁹⁾. En 1997

Stiévenard, Fontaine y Dubois⁽⁴⁷⁾ utilizan este modelo para ajustar sus datos experimentales. La expresión que obtienen es:

$$\frac{1}{h} = \frac{1}{h_1} \log \frac{h_L^2}{h_1 ut} \quad (1.7)$$

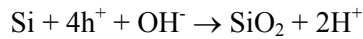
siendo h_L un espesor crítico a partir del cual la oxidación ya no está inducida por el campo eléctrico. Este espesor corresponde a un valor del campo eléctrico E_L inferior a 10^7 V/cm, siendo $h_L = V/E_L$.

Ese mismo año Avouris, Hertel y Martel publican otro artículo sobre la cinética de oxidación local del silicio⁽⁴⁸⁾. Midieron valores muy pequeños de la corriente durante el proceso de oxidación por lo que indujeron que se trataba de una corriente iónica, posiblemente debida a la difusión de iones OH^- hacia la superficie. Avouris y sus colaboradores intentaron ajustar sus datos a una ley tipo Cabrera y Mott sin éxito. Experimentalmente obtuvieron la siguiente relación:

$$\frac{dh}{dt} \propto \exp\left(-\frac{h}{h_c}\right) \quad (1.8)$$

Siendo h_c un espesor crítico que depende del voltaje aplicado. Para explicar este comportamiento recurrieron a la oxidación térmica de películas delgadas⁽⁶²⁾. Durante la oxidación y debido al diferente parámetro de red del Si y del SiO_2 la energía de activación aumenta debido a la expansión de volumen en el estado de transición. En el caso de la oxidación anódica con el AFM el campo eléctrico contribuiría a la liberación de estrés mediante la difusión de Si a través del óxido y la formación de defectos. Sin embargo, más adelante Dagata y sus colaboradores demostraron que esta hipótesis no podía ser correcta ya que la densidad del SiO_2 variaba con la duración del pulso aplicado y el dopaje del sustrato⁽⁶³⁾, lo que era incompatible con el modelo de liberación de estrés propuesto. En 1998 se propone un modelo cinético que tiene en cuenta la creación de carga espacial dentro del óxido⁽⁴⁹⁾. En artículos anteriores se había explicado que la velocidad de oxidación iba decreciendo a medida que crecía el óxido ya que el campo eléctrico efectivo era menor cuanto mayor fuera la capa de dieléctrico^(48,47). Sin embargo, Dagata y sus colaboradores proponen que en las etapas iniciales de la oxidación, ya que el óxido crece muy rápido, se crean una serie de defectos positivos que van a formar una *región de carga espacial* dentro del óxido que va a disminuir el campo eléctrico efectivo por lo que la velocidad de oxidación también decrece⁽⁴⁹⁾. Obtuvieron también el número de cargas superficiales en el óxido con valores entre 10^{20} y 10^{21} cm^{-3} ⁽⁶⁰⁾.

Se obtuvieron evidencias de la presencia de la región de carga espacial al realizar experimentos de oxidación local en silicio empleando pulsos alternos. Se observó que la aplicación de un pulso AC producía óxidos con una mayor relación altura/anchura^(51,63-64). Para explicar este hecho se tuvo en cuenta como transcurría la reacción de oxidación al aplicar un voltaje continuo. El campo eléctrico produce la hidrólisis del agua en iones OH^- y H^+ ; los oxianiones, empujados por el campo eléctrico llegan a la interfase silicio/óxido donde se recombinan con los huecos del silicio para producir óxido. Es decir:



A tiempos largos, la concentración de iones H^+ producidos aumenta mucho por lo que la reacción de recombinación $\text{H}^+ + \text{OH}^-$ comienza a ser importante. Como llega menos OH^- a la interfase la velocidad de oxidación disminuye. Sin embargo, si se aplica un pulso alterno, la parte negativa de este pulso va a provocar la disminución de los iones H^+ en el óxido por lo que la velocidad de oxidación aumentará con respecto a la aplicación de pulsos DC. Se observó además que los óxidos producidos con voltajes continuos eran menos densos que los de voltajes alternos, lo que se achacó a la presencia de moléculas de agua procedentes de la recombinación del H^+ y el OH^- ⁽⁶⁴⁾. Estos hechos experimentales confirmaron la teoría de la presencia de una región de carga espacial dentro del óxido. La carga espacial permitía explicar también las variaciones de densidad observadas en los óxidos obtenidos a diferentes tiempos de oxidación y en muestras con distinto dopaje.

Dubois y Bubendorff desarrollaron una teoría cinética donde calculaban el campo eléctrico debido a la carga espacial⁽⁵⁴⁾. Tenían en cuenta además las interacciones coulombianas entre las cargas atrapadas dentro del óxido y las que se iban incorporando a él. El campo eléctrico efectivo vendría dado por la diferencia entre el campo externo aplicado y el debido a la carga espacial dentro del óxido⁽⁶⁵⁾. A partir de aquí calcularon que la altura de los óxidos dependía de una potencia del tiempo:

$$h = h_b \left(\frac{t}{t_0} \right)^{1/(\delta+1)} \quad (1.9)$$

donde h_b es una variable que depende de la concentración de óxido y t_0 depende del voltaje aplicado. Los valores de δ que se obtuvieron para el silicio oscilaban entre 2 y 6.

Dagata y colaboradores propusieron otro modelo cinético que tenía en cuenta la región de carga espacial⁽⁵³⁾. Basándose por evidencias experimentales en que la ley de Cabrera y Mott no permitía ajustar correctamente los datos experimentales,

adoptaron el modelo de Uhlig de oxidación de metales⁽⁶⁶⁾ donde se obtenía una ley de logaritmo directo que coincidía con los datos de los experimentos:

$$h(t) = k''(V) \log(k_U t + 1) \quad (1.10)$$

Para derivar esta relación Uhlig asumía que la etapa que controlaba la reacción implicaba la interacción de los iones que contenían oxígeno con huecos o electrones y con los defectos en la intercara metal/óxido. Este modelo estaba de acuerdo con el propuesto por Avouris⁽⁴⁸⁾ y permitía dar una explicación física al parámetro h_L propuesto por Stiévenard⁽⁴⁷⁾ (ver ecuación 2.5). El espesor crítico h_L sería aquel para el cual el campo creado debido a la carga espacial anula el campo externo aplicado. A partir de este valor se frena el crecimiento vertical rápido del óxido. Dagata y sus colaboradores introdujeron una modificación en la teoría de Uhlig. Se había propuesto ya un modelo empírico donde la altura del óxido crecía en función de una potencia del tiempo⁽⁴⁶⁾, donde la potencia γ iba a ser una fracción. Este tipo de leyes se relacionan con fenómenos de relajación que podrían ser extendidos al proceso de oxidación local. Los iones son transportados a través del óxido hasta la intercara metal/óxido u óxido/aire donde tiene lugar la reacción. Este sistema de difusión-reacción puede presentar fenómenos de relajación-disipación por lo que habría que añadir en la expresión derivada por Uhlig un término cuadrático, que incrementaría el tiempo necesario para alcanzar un espesor determinado en un factor 2.5. De esta manera $\gamma = (2.5)^{-1} = 0.4$. Si se sustituye este valor en la expresión derivada por Uhlig (ecuación 2.8) se obtiene una ley del tipo⁽⁵³⁾:

$$h(t) = \log\left(\frac{t^{0.4}}{\tau} + 1\right) \quad (1.11)$$

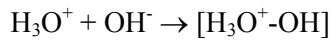
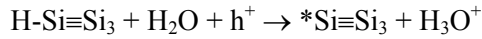
Esta expresión ajusta bastante bien los datos obtenidos en la oxidación local con AFM. Sin embargo, no proporciona información suficiente sobre los fenómenos físicos y químicos que tienen lugar durante la reacción química, y además, se comprobó que no ajustaba bien los datos a tiempos largos.

Para solventar este problema, Dagata y colaboradores⁽⁵³⁾ asumen un modelo cinético desarrollado varios años antes por Alberty y Miller⁽⁶⁷⁾, que tiene en cuenta la carga espacial y que plantea la oxidación local como una competencia entre dos reacciones:

- Una reacción directa $A \rightarrow C$



- Una reacción indirecta: $A \rightarrow B \rightarrow C$



Donde A representa la concentración inicial de oxianiones, B la densidad de cargas atrapadas y C, el producto final de la reacción, el SiO_2 . Se pueden calcular las concentraciones de cada una de estas especies a lo largo de la reacción. Se observa que inicialmente tiene lugar el proceso directo $A \rightarrow C$ que se puede ajustar mediante la ley de Uhlig modificada (ecuación 2.9), es decir $h(t) \sim t^{0.4}$. A medida que se produce la oxidación la presencia de carga espacial aumenta por lo que el proceso indirecto comienza a tener más importancia y la reacción discurre por el segundo camino propuesto. Esto suele suceder a tiempos largos, donde el modelo propuesto ya no sirve para ajustar los datos y aparece una nueva dependencia temporal: $h(t) \sim t^{0.167}$, es decir, se alcanza el estado estacionario. Esto se puede observar experimentalmente representando los datos de altura frente a tiempo de oxidación en una gráfica log-log. Se observa una etapa inicial de crecimiento rápido ($h(t) \sim t^{0.4}$). En un momento dado aparece un punto de transición a partir del cual el óxido crece mucho más despacio; se ha alcanzado el estado estacionario ($h(t) \sim t^{0.167}$). Este modelo permitió ajustar bien los datos obtenidos por Avouris y colaboradores⁽⁴⁸⁾ así como los obtenidos por Wei y colaboradores en la oxidación de silicio mediante litografía de haz de electrones⁽⁶⁸⁾.

1.4.2. Factores que influyen en el crecimiento de los óxidos.

En este apartado se describirán los parámetros que afectan al crecimiento lateral y vertical de los óxidos. Pueden ser modificados por el usuario y su control permitirá optimizar la relación altura/anchura de las marcas que se desean obtener.

1- Voltaje

Varios autores han estudiado la dependencia del voltaje externo aplicado con el tamaño final de los óxidos. Al representar en una gráfica la altura o la anchura con la amplitud del pulso se observa una dependencia lineal^(45-47,50,52,55,69,70), es decir:

$$h = V_0 + V_1 t \quad (1.12)$$

Cuanto mayor sea el voltaje, mayor va a ser el tamaño lateral y vertical de los óxidos. Se analizó también la dependencia del voltaje umbral con la distancia punta-muestra en el caso de la oxidación local en el modo de no-contacto⁽⁴¹⁾ dando

como resultado una gráfica lineal. Al calcular el campo umbral como $E_{umbral} = V_{umbral} / D$, siendo V_{umbral} el voltaje umbral y D la distancia punta-muestra, se obtuvo un valor constante igual a 1.3 V/nm. Este valor umbral estaba muy cerca del valor de 1.7 V/nm señalado por otros autores^(48,50,61) como campo por debajo del cual no se producía oxidación. Es decir, el campo necesario para formar un cuello de agua en el caso de la oxidación en el modo de no-contacto es de 1.3 V/nm.

Asimismo, y como ya se ha comentado antes, la aplicación de pulsos alternos en lugar de continuos permite formar óxidos con mayores relaciones altura/anchura^(51,63-64). La parte negativa del pulso neutralizaría las cargas positivas que se crean dentro del óxido por lo que la velocidad de oxidación aumentaría.

2- Tiempo / Velocidad de barrido

Otra variable importante en la cinética de oxidación local es el tiempo de aplicación del pulso. La representación de las alturas y anchuras frente al tiempo de oxidación en una escala semilogarítmica permitía observar una dependencia lineal^(46-48,50,52,53,57). Algunos autores representaban en lugar del tiempo, la velocidad de barrido de la punta, que simplemente implicaría un cambio en el signo de la pendiente. De esta representación se deducía que cuanto más corto fuera el pulso, o mayor fuera la velocidad de oxidación, los óxidos obtenidos serían más pequeños en las dimensiones vertical y lateral.

La dependencia de la altura y la anchura de los óxidos con el voltaje y el tiempo de oxidación permitió determinar las condiciones para obtener óxidos con la mayor relación altura-anchura posible⁽⁵²⁾. La combinación de pulsos cortos con voltajes elevados producía óxidos más altos y menos anchos. La aplicación de pulsos cortos minimizaría la difusión lateral de iones OH^- por lo que el crecimiento lateral estaría limitado, mientras que la aplicación de voltajes altos impulsaría el crecimiento vertical.

3- Humedad relativa

Anteriormente se ha comentado el papel que juega el agua en la formación de meniscos que permiten que se produzca la reacción de oxidación^(33,36,40,41) por lo que la humedad relativa del ambiente va a ser un factor importante en el crecimiento de los óxidos. Sugimura y colaboradores fueron los primeros en señalar que el control de la humedad relativa permitiría controlar la resolución lateral de los óxidos. Comprobaron que la oxidación local a humedad relativa alta producía óxidos mucho más anchos que a baja humedad relativa⁽³⁴⁾. A mayor humedad relativa, el cuello de agua formado entre punta y muestra es mayor. Ya que la oxidación está confinada espacialmente en los límites marcados por el menisco de agua, su tamaño va a delimitar el tamaño del óxido⁽³³⁾. Dos estudios posteriores también señalaron que la anchura de los motivos obtenidos mediante

oxidación local disminuía con la humedad relativa^(48,55). A estos resultados se añadieron más adelante otros dos más en los que se analizaba la influencia de la humedad relativa en la anchura y la altura de los óxidos. En un caso se utilizaron superficies de silicio pasivadas⁽⁵⁶⁾ y en otro la superficie de silicio con el óxido nativo⁽⁵⁸⁾. Los experimentos revelaron que a medida que aumentaba la humedad relativa tanto la anchura como la altura de los óxidos crecía. Este comportamiento se explicó teniendo en cuenta la carga espacial y la difusión de aniones a través de la capa de agua. A medida que aumentaba la humedad relativa había más moléculas disponibles para que se produjera la oxidación y los óxidos crecían en altura y anchura. Sin embargo, a partir de un determinado momento, debido a la existencia de la carga espacial el campo eléctrico efectivo era menor e inhibía el crecimiento vertical. Este hecho se producía para valores altos de la humedad relativa, donde el cuello de agua era mucho mayor, las líneas de campo se desfocalizaban y se producía difusión lateral de aniones por lo que la oxidación se extendía lateralmente⁽⁵⁶⁻⁵⁸⁾. Todos estos experimentos confirman la importancia de la humedad relativa en el proceso de oxidación ya que permiten ajustar el tamaño de los óxidos, sobre todo lateralmente.

4- Dopaje

El dopaje del sustrato también va a afectar a los resultados de la oxidación. Los primeros en investigar las diferencias de la oxidación local en sustratos de silicio tipo p y tipo n fueron Gordon y colaboradores⁽⁶¹⁾. Observaron que los óxidos producidos en sustratos tipo p eran más altos que los de tipo n y sobre todo, que los de tipo n⁺. Explicaron estos resultados a partir de la reacción química que tiene lugar en la intercara Si/SiO₂ donde los huecos del silicio se combinan con los iones OH⁻ procedentes del agua para formar el óxido. Para ver si la carestía de huecos podía ralentizar la reacción de oxidación realizaban motivos de óxido en ausencia y en presencia de luz. En el caso de muestras tipo p ya que los portadores mayoritarios son huecos, la oxidación no está limitada por su producción y no se observan diferencias entre la oxidación sin y con iluminación de la muestra. Lo mismo sucedía en muestras tipo n, tampoco encontraron diferencias al iluminar la muestra; en este tipo de sustratos la cantidad de huecos es suficiente para garantizar la oxidación. Sin embargo, al oxidar la muestra tipo n⁺ descubrieron que los óxidos producidos en presencia de luz eran mucho más altos que cuando la muestra no se iluminaba. El silicio tipo n⁺ no tiene huecos libres suficientes por lo que la oxidación está limitada. Al iluminar la muestra se generan nuevos huecos; de esta manera la reacción tiene lugar mucho más rápido.

Experimentos posteriores confirmaron estas observaciones. Teuschler y colaboradores estudiaron el comportamiento de la oxidación en sustratos n y p⁽⁴⁶⁾. En ambos casos la altura de los óxidos presentaba una dependencia lineal con el voltaje aplicado. Aunque el voltaje umbral era algo mayor en sustratos tipo p, una vez iniciada la oxidación el crecimiento era mucho más rápido debido a la mayor

cantidad de huecos disponibles. Marchi y colaboradores comprobaron que la oxidación en un ambiente de ozono se producía más fácilmente en sustratos tipo p que tipo n⁽⁶⁹⁾. Más adelante se utilizó el concepto de carga espacial para poder explicar las diferencias en la oxidación de muestras con diferente dopaje. La medida de los potenciales superficiales de óxidos fabricados en muestras n y p demostraba que la presencia de un tipo u otro de portadores era la causante de la forma que tenían las imágenes de los potenciales de superficie^(49,63). Asimismo, se realizaron oxidaciones en sustratos n y p utilizando pulsos de corriente alterna. Para las muestras tipo n se encontró una frecuencia óptima de oxidación que producía los óxidos con mejor relación altura/anchura. La parte negativa del pulso aplicado neutralizaba los efectos de la carga espacial y la frecuencia no era lo suficientemente elevada como para acercarse a un pulso de corriente continua. En el caso de las muestras tipo p a medida que aumenta la frecuencia del pulso aplicado, la altura es mayor debido al efecto de neutralización de la carga espacial y a la mayor concentración de huecos en el silicio⁽⁵¹⁾. Los resultados experimentales indican que las muestras con dopaje tipo p producirán óxidos con mayor relación altura-anchura debido a la mayor concentración de huecos en el sustrato.

5- Distancia punta-muestra

En la oxidación en no-contacto hay otro parámetro aparte de los ya comentados sobre el que el usuario tiene control: la distancia entre la punta del AFM y la superficie de la muestra. El diámetro del menisco de agua que se forma en el caso de no-contacto depende de la geometría de la punta, de la humedad relativa, del voltaje aplicado y de la distancia punta-muestra. Una vez formado el cuello de agua, se puede disminuir el diámetro del mismo si se van separando punta y muestra. De esta manera se puede conseguir fabricar óxidos más estrechos, ya que la anchura de los mismos va a estar delimitada por las dimensiones laterales del cuello de agua. Esta suposición se comprobó al realizar óxidos en las mismas condiciones eléctricas a medida que punta y muestra se alejaban. Los resultados mostraron que los óxidos formados eran más estrechos cuanto más alejadas estaban las dos superficies⁽⁴¹⁾.

Para conseguir condiciones óptimas de oxidación habrá que encontrar en qué condiciones se pueden obtener óxidos con la mayor relación altura/anchura posible. Los parámetros comentados hasta ahora permiten al usuario un mayor control sobre el tamaño final de los óxidos.

1.5. Fabricación de dispositivos.

En este apartado se discutirá sobre como el método de oxidación local ha permitido la fabricación de diferentes dispositivos electrónicos, tales como transistores de efecto campo⁽⁷¹⁾, transistores de un solo electrón⁽⁷²⁾ o uniones

Josephson⁽⁷³⁾. La resolución espacial que presenta la microscopía de fuerzas con respecto a otras técnicas de litografía la convierten en un método óptimo para poner a prueba dispositivos de tamaño nanométrico. En algunos casos la oxidación local se utilizará como elemento del sistema y en otros casos los óxidos se emplearán como máscaras para construir algunas partes del dispositivo debido a la selectividad del ataque del óxido de silicio frente al silicio⁽⁷⁴⁾. Asimismo se introducirán los sistemas que trabajan con varias puntas en paralelo⁽⁷⁵⁾. De esta manera se solventa uno de los principales problemas del AFM, la lentitud derivada de una forma de trabajo secuencial.

En 1995 Minne y colaboradores oxidaron una serie de líneas en una superficie de Si empleando dos puntas de AFM operando en paralelo. El ataque selectivo del óxido frente al silicio permitía emplearlo como máscara para fabricar diferentes motivos⁽⁷⁴⁾. Basándose en estos experimentos desarrollaron un transistor de efecto campo⁽⁷⁶⁾. Casi al mismo tiempo, Snow, Campbell y McMarr fabrican un transistor de efecto campo planar⁽⁷⁷⁾ y en poco tiempo consiguen aumentar la resolución hasta obtener un canal del orden de 10 nm⁽⁷¹⁾. Además del ataque selectivo del Si frente a su óxido, se aprovechó también la diferente velocidad de ataque de los planos del Si para construir hilos conductores. El ataque anisotrópico del Si provocaba la obtención de estructuras trapezoidales con una anchura mínima de 50 nm⁽⁷⁸⁾. Se empleó la oxidación local para realizar máscaras de otros materiales aparte del silicio⁽⁷⁹⁾ y en algunos casos se utilizaron para fabricar micropalancas⁽⁸⁰⁻⁸¹⁾.

Más adelante se comenzó a emplear la versatilidad de la oxidación local de diferentes superficies para construir dispositivos con distintas aplicaciones. El control local de la oxidación con el AFM permitió la creación de constricciones en aluminio donde se podían observar efectos cuánticos tales como saltos en la conductancia⁽⁸²⁾. Otros dispositivos cuánticos que se realizaron empleando la oxidación local fueron los transistores de un solo electrón o SETs (de sus siglas en inglés *Single Electron Transistors*). Matsumoto y sus colaboradores utilizaron titanio para hacer uno de estos transistores que funcionaba a 100 K⁽⁸³⁾. Consiguieron que uno de estos dispositivos funcionara a temperatura ambiente al oxidar térmicamente después de hacerlo con el AFM. De esta manera mejoraba la calidad del óxido y se reducían las pérdidas en las barreras túnel⁽⁸⁴⁾. Más adelante fabricaron otro transistor en titanio que funcionaba a temperatura ambiente. Para ello redujeron la anchura de las barreras aplicando pulsos de corriente alterna⁽⁷²⁾. De esta manera se neutralizaban las cargas positivas generadas dentro del óxido y se creaban estructuras con mayor relación altura/anchura⁽⁵¹⁾. Se consiguió mejorar la resolución empleando puntas de AFM terminadas en nanotubos de carbono⁽⁸⁵⁻⁸⁶⁾ y se utilizó un SET para construir una memoria⁽⁸⁷⁾. Otras estructuras que presentaban propiedades cuánticas realizadas mediante oxidación local fueron barreras túnel con dimensiones laterales en torno a los 15 nm⁽⁸⁸⁾, constricciones⁽⁸⁹⁾,

dispositivos magnéticos⁽⁹⁰⁻⁹²⁾, transistores de un solo electrón en materiales semiconductores⁽⁹³⁻⁹⁴⁾ o uniones Josephson⁽⁷³⁾.

La oxidación local también se ha empleado para generar prototipos de memoria permanente. En un código binario, el “1” podría venir representado por la presencia de un punto de óxido, mientras que la ausencia de punto indicaría un “0”⁽⁴¹⁾. De esta manera la capacidad de integración de la oxidación local mediante AFM sería muy superior a la de las técnicas actuales de litografía y estaría limitada por el tamaño final de los puntos de óxido. Utilizando nanotubos de carbono unidos a puntas de AFM se consiguieron memorias con una densidad de almacenamiento de 1.6 Terabits por pulgada cuadrada⁽⁹⁵⁾. Se amplió la superficie modificada hasta los 100 mm² utilizando un sistema de 50 puntas trabajando en paralelo⁽⁷⁵⁾.

Además de lo comentado hasta ahora se pueden depositar de forma selectiva materiales dentro o fuera de la zona modificada con el AFM. Gwo y colaboradores utilizaron la oxidación local para fabricar motivos que sirvieran como máscara para crecer silicio epitaxial siguiendo los patrones marcados por los óxidos⁽⁹⁶⁻⁹⁷⁾. Sugimura y Nakagiri oxidaron una superficie de silicio pasivado generando una serie de franjas de óxido de silicio. Consiguieron depositar oro metálico en las zonas libres de óxido mediante la reducción selectiva de iones Au⁺ en una superficie conductora⁽⁹⁸⁾. Se utilizó la reactividad química de los grupos silano con superficies que contienen iones OH para generar películas autoensambladas de moléculas orgánicas conocidas también como SAMs (de sus siglas en inglés *Self Assembled Monolayers*). La deposición de una capa de silanos en la zona oxidada sirve para crear una máscara frente al ataque de determinados productos químicos⁽⁹⁹⁻¹⁰⁰⁾ o bien para que otros grupos funcionales se unan selectivamente al grupo funcional terminal de la cadena carbonada del silano⁽¹⁰¹⁻¹⁰²⁾. Es posible también modificar directamente la monocapa autoensamblada. En determinadas condiciones se oxida únicamente el grupo funcional terminal de la capa en lugar del sustrato⁽¹⁰³⁾; a partir de aquí, y mediante sucesivas reacciones químicas se puede ir cambiando el grupo funcional⁽¹⁰⁴⁾. Este método, desarrollado por Sagiv y colaboradores se conoce como *Nanolitografía Constructiva* y se ha empleado para fabricar hilos y electrodos metálicos⁽¹⁰⁵⁾. Este grupo ha extendido su aplicación mediante la creación de “sellos” o máscaras de tamaño micrométrico. Al aplicar un voltaje entre el sello y la superficie de moléculas autoensambladas se consigue modificar una superficie mucho mayor basándose en el principio de oxidación local⁽¹⁰⁶⁾. De una forma similar, pero sin el empleo de películas autoensambladas Cavallini, Mei, Biscarini y García han modificado a escala micrométrica una muestra de silicio aplicando un voltaje entre un sello metálico y el sustrato⁽¹⁰⁷⁾.

Hemos visto en este capítulo la importancia del método de oxidación local como fuente de diversas aplicaciones. Debido a que las dimensiones de algunos dispositivos fabricados son críticas es necesario conocer las condiciones óptimas de oxidación. En capítulos posteriores de esta tesis se analizarán aspectos

fundamentales de este método de litografía. De esta manera se podrán determinar qué factores puede variar el usuario para conseguir alcanzar la máxima resolución en la fabricación de motivos.

1.6. Bibliografía

- 1 G. Binnig, H. Rohrer, *Scanning tunneling microscope*, Helv. Phys. Acta 55, 726 (1982)
- 2 R. García, R. Pérez, *Dynamic atomic force microscopy methods*, Surf. Sci. Rep. 47, 197 (2002)
- 3 G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Atomic force microscopy*, Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986)
- 4 Las imágenes SEM de las puntas de AFM fueron realizadas por Violeta Navarro Paredes en el Instituto de Microelectrónica de Madrid.
- 5 G. Meyer, N.M. Amer, *Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beam-deflection atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 57, 2089 (1990)
- 6 R.J. Colton, A. Engel, J.E. Frommer, H.E. Gaub, A.A. Gewirth, R. Guckenberger, J. Rabe, W.M. Heckl, B. Parkinson, *Procedures in scanning probe microscopies*, Wiley (1998)
- 7 G. Binnig, D. Smith, *Single-tube-three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy*, Rev. Sci. Instr. 57, 1688 (1986)
- 8 S. Vieira, *The behaviour and calibration of some piezoelectric ceramics used in the STM*, IBM J. Res. Develop. 30, 553 (1986)
- 9 R.J. Colton, A. Engel, J.E. Frommer, H.E. Gaub, A.A. Gewirth, R. Guckenberger, J. Rabe, W.M. Heckl and B. Parkinson, *Procedures in scanning probe microscopies*, Ed. Wiley, England (1998)
- 10 R. Erlandsson, G.M. McClelland, C.M. Mate, S. Chiang, *Atomic force microscopy using optical interferometry*, J. Vac. Sci. Technol. A 6, 266 (1988)
- 11 D. Rugar, H.J. Mamin, R. Erlandsson, J.E. Stern, B.D. Terris, *Force microscopy using a fiber-optic displacement sensor*, Rev. Sci. Instrum. 59, 2337 (1988)
- 12 M. Tortonese, R.C. Barrett, C. Quate, *Atomic resolution with an atomic force microscope using piezoresistive detection*, Appl. Phys. Lett. 62, 834 (1993)
- 13 G. Meyer and N.M. Amer, *Novel approach to atomic force microscopy*, Appl. Phys. Lett. 53, 1045 (1988)
- 14 F.J. Giessibl, *Advances in atomic force microscopy*, Rev. Mod. Phys. 75, 949 (2003)
- 15 Y. Martin, C.C. Williams, H.K. Wickramasinghe, *Atomic Force Microscope - Force mapping and profiling on a sub 100-Å scale*, J. Appl. Phys. 61, 4723 (1987)
- 16 T.R. Albrecht, P. Grutter, H.K. Horne, D. Rugar, *Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*, J. Appl. Phys. 69, 668 (1991)

- 17 F.J. Giessibl, G. Binnig, *True atomic resolution on KBr with a low-temperature atomic force microscope in ultrahigh vacuum*, Ultramicroscopy 42, 281 (1992)
- 18 F. Ohnesorge, G. Binnig, *True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces*, Science 260, 1451 (1993)
- 19 M. Radmacher, R.W. Tillmann, M. Fritz, H.E. Gaub, *From molecules to cells: imaging soft samples with the AFM*, Science 257, 1900 (1992)
- 20 R. García A. San Paulo, *Dynamics of a vibrating tip near or in intermittent contact with a surface*, Phys. Rev. B 61, R13381 (2000)
- 21 R. García, A. San Paulo, *Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy*, Phys. Rev. B 60, 4961 (1999)
- 22 T.R. Frutos, R. García, *Tip motion in amplitude modulation (tapping-mode) atomic force microscopy: Comparison between continuous and point-mass models*, Appl. Phys. Lett. 80, 1646 (2002)
- 23 J. Tamayo, R. García, *Deformation, contact time and phase contrast in tapping mode scanning force microscopy*, Langmuir 12, 4430 (1996)
- 24 J. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, London (1992)
- 25 B.V. Derjaguin, V.M. Muller, Y.P. Toporov, *Effect of contact deformations on the adhesion of particles*, J. Coll. Int. Sci. 53, 314 (1975)
- 26 K.L. Johnson, K. Kendall, A.D. Roberts, *Surface energy and the contact of elastic solids*, Proc. R. Soc. London Ser. A, 324, 301 (1971)
- 27 A. San Paulo, R. García, *Unifying theory of tapping-mode atomic-force microscopy*, Phys. Rev. B 66, 041406R (2002)
- 28 A. San Paulo, R. García, *High-resolution imaging of antibodies by tapping-mode atomic force microscopy: attractive and repulsive tip-sample interaction regimes*, Biophys. J. 78, 1599 (2000)
- 29 M. Stark, R.W. Stark, W.M. Heckl, R. Guckenberger, *Spectroscopy of the anharmonic cantilever oscillations in tapping mode atomic force microscopy*, Appl. Phys. Lett. 77, 3293 (2000)
- 30 F.J. Giessibl, *Atomic resolution of the silicon (111) 7x7 surface by atomic force microscopy*, Science 267, 68 (1995)
- 31 F.J. Giessibl, H. Bielefeldt, S. Hembacher, J. Mannhart, *Calculation of the optimal imaging parameters for frequency modulation atomic force microscopy*, Appl. Surf. Sci. 140, 352 (1999)
- 32 J.A. Dagata, J. Schneir, H.H. Harary, C.J. Evans, M.T. Postek and J. Bennet, *Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air*, Appl. Phys. Lett. 56, 2001 (1990)
- 33 H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura, H. Masuhara, *Nanofabrication of titanium surface by tip-induced anodization in scanning tunneling microscopy*, Jpn. J. Appl. Phys. 32, L553 (1993)

- 34 H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura, H. Masuhara, *Tip-induced anodization of titanium surfaces by scanning tunneling microscopy: A humidity effect on nanolithography*, Appl. Phys. Lett. 63, 1288 (1993)
- 35 J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic, London (1992)
- 36 H. Sugimura, N. Nakagiri, *Chemical approach to nanofabrication: modifications of silicon surfaces patterned by scanning probe anodization*, Jpn. J. Appl. Phys. 34, 3406 (1995)
- 37 H.C. Day, D.R. Allee, *Selective area oxidation of silicon with a scanning force microscope*, Appl. Phys. Lett. 62, 2691 (1993)
- 38 D. Wang, L. Tsau, K.L. Wang, *Nanometer-structure writing on Si(100) surfaces using a non-contact-mode atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 65, 1415 (1994)
- 39 J. Servat, P. Gorostiza, F. Sanz, F. Pérez-Murano, N. Barniol, G. Abadal, X. Aymerich, *Nanometer scale lithography of silicon(100) surfaces using tapping mode atomic force microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A 14, 1208 (1996)
- 40 R. García, M. Calleja, F. Pérez-Murano, *Local oxidation of surfaces by dynamic force microscopy: nanofabrication and water bridge formation*, Appl. Phys. Lett. 72, 2295 (1998)
- 41 R. García, M. Calleja, H. Rohrer, *Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy: field-induced formation of nanometer-size water bridges*, J. Appl. Phys. 86, 1898 (1999)
- 42 S. Gómez-Moñivas, J.J. Saenz, M. Calleja, R. García, *Field induced formation of nanometer size water bridges*, Phys. Rev. Lett. 91, 056101-1 (2003)
- 43 M. Calleja, M. Tello, R. García, *Size determination of field-induced water menisci in noncontact atomic force microscopy*, J. Appl. Phys. 92, 5539 (2002)
- 44 M. Tello, F. García, R. García, *Linewidth determination in local oxidation nanolithography fo silicon surfaces*, J. Appl. Phys. 92, 4075 (2002)
- 45 E.S. Snow, P.M. Campbell, *Fabrication of Si nanostructures with an atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 64, 1932 (1994)
- 46 T. Teuschler, K. Mahr, S. Miyazaki, M. Hundhausen, L. Ley, *Nanometer-scale field-induced oxidation of Si(111) by a conducting-probe scanning force microscope: Doping dependence and kinetics*, Appl. Phys. Lett. 67, 3144 (1995)
- 47 D. Stiévenard, P.A. Fontaine, E. Dubois, *Nanooxidation using a scanning probe microscope: An analytical model based on field induced oxidation*, Appl. Phys. Lett. 70, 327 (1997)
- 48 P. Avouris, T. Hertel, R. Martel, *Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: Kinetics, mechanism and nanofabrication*, Appl. Phys. Lett. 71, 285 (1997)

- 49 J.A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh, H. Yokoyama, *Understanding scanned probe oxidation of silicon*, Appl. Phys. Lett. 73, 271 (1998)
- 50 P.A. Fontaine, E. Dubois, D. Stiévenard, *Characterization of scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy-based techniques for nanolithography on hydrogen-passivated silicon*, J. Appl. Phys. 84, 1776 (1998)
- 51 F. Pérez-Murano, K. Birkelund, K. Morimoto, J.A. Dagata, *Voltage modulation scanned probe oxidation*, Appl. Phys. Lett. 75, 199 (1999)
- 52 M. Calleja, R. García, *Nano-oxidation of silicon surfaces by noncontact atomic-force microscopy: Size dependence on voltage and pulse duration*, Appl. Phys. Lett. 76, 3427 (2000)
- 53 J.A. Dagata, F. Pérez-Murano, G. Abadal, K. Morimoto, T. Inoue, J. Itoh, H. Yokoyama, *Predictive model for scanned probe oxidation kinetics*, Appl. Phys. Lett. 76, 2710 (2000)
- 54 E. Dubois, J.L. Bubendorff, *Kinetics of scanned probe oxidation: Space-charge limited growth*, J. Appl. Phys. 87, 8148 (2000)
- 55 E.S. Snow, G.G. Jernigan, P.M. Campbell, *The kinetics and mechanism of scanned probe oxidation of Si*, Appl. Phys. Lett. 76, 1782 (2000)
- 56 H. Jungblut, D. Wille, H.J. Lewerenz, *Nano-oxidation of H-terminated p-Si(100): Influence of the humidity on growth and surface properties of oxide islands*, Appl. Phys. Lett. 78, 168 (2001)
- 57 M. Tello and R. García, *Nano-oxidation of silicon surfaces: Comparison of noncontact and contact atomic-force microscopy methods*, Appl. Phys. Lett. 79, 424 (2001)
- 58 H. Kuramochi, K. Ando, H. Yokoyama, *Effect of humidity on nano-oxidation of p-Si(100) surface*, Surf. Sci. 542, 56 (2003)
- 59 N. Cabrera, N.F. Mott, *Theory of the oxidation of metals*, Rep. Prog. Phys. 12, 163 (1948)
- 60 A.T. Fromhold, *Oxides and oxides films* vol. 3, Marcel Dekker, New York (1976)
- 61 A.E. Gordon, R.T. Fayfield, D.D. Litfin, T.K. Higman, *Mechanism of surface anodization produced by scanning probe microscopes*, J. Vac. Sci. Technol. B 13, 2805 (1995)
- 62 H.Z. Massoud, J.D. Plummer, E.A. Irene, *Thermal oxidation of silicon in dry oxygen: Growth rate enhancement in the thin region. Experimental results*, J. Electrochem. Soc. 132, 2685 (1985)
- 63 J.A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh, K. Matsumoto, H. Yokoyama, *Role of space charge in scanned probe oxidation*, J. Appl. Phys. 84, 6891 (1998)
- 64 M. Calleja, J. Anguita, R. García, K. Birkelund, F. Pérez-Murano, J. Dagata, *Nanometre-scale oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy: Reproducibility, kinetics and nanofabrication*, Nanotechnology 10, 34 (1999)

- 65 D. R. Wolters, A. T. A. Zegers-van Duynhoven, *Kinetics of dry oxidation of silicon. Space charge-limited growth*, J. Appl. Phys. 65, 5126 (1989)
- 66 H.H. Uhlig, *Initial oxidation rate of metals and the logarithmic equation*, Acta Metall. 4, 541 (1956)
- 67 R.A. Alberty, W.G. Miller, *Integrated rate equations for isotopic exchange in simple reversible reactions*, J. Chem. Phys. 26, 1231 (1957)
- 68 Y.Y. Wei, G. Eres, *Self-limiting behaviour of scanning-electron-beam-induced local oxidation of hydrogen-passivated silicon surfaces*, Appl. Phys. Lett. 76, 194 (2000)
- 69 F. Marchi, V. Bouchiat, H. Dallaporta, V. Safarov, D. Tonneau, P. Doppelt, *Growth of silicon oxide on hydrogenated silicon during lithography with an atomic force microscope*, J. Vac. Sci. Technol. B 16, 2952 (1998)
- 70 Y.R. Ma, C. Yu, Y.D. Yao, Y. Liou, S.F. Lee, *Tip-induced local anodic oxidation on the native SiO₂ layer of Si(111) using an atomic force microscope*, Phys. Rev. B 64, 195324 (2001)
- 71 E. S. Snow, P. M. Campbell, *AFM Fabrication of Sub-10-Nanometer Metal-Oxide Devices with in Situ Control of Electrical Properties*, Science 270, 1639 (1995)
- 72 K. Matsumoto, Y. Gotoh, T. Maeda, J.A. Dagata, J.S. Harris, *Metal-based room-temperature operating single electron devices using scanning probe oxidation*, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 477 (1999)
- 73 V. Bouchiat, M. Faucher, C. Thirion, W. Wernsdorfer, T. Fournier, B. Pannetier, *Josephson junctions and superconducting quantum interference devices made by local oxidation of niobium ultrathin films*, Appl. Phys. Lett. 79, 123 (2001)
- 74 S.C. Minne, Ph. Flueckiger, H.T. Soh, C.F. Quate, *Atomic force microscope lithography using amorphous silicon as a resist and advances in parallel operation*, J. Vac. Sci. Technol. B 13, 1380 (1995)
- 75 S.C. Minne, J.D. Adams, G. Yaralioglu, S.R. Manalis, A. Atalar, C.F. Quate, *Centimeter scale atomic force microscopy imaging and lithography*, Appl. Phys. Lett. 73, 1742 (1998)
- 76 S.C. Minne, H.T. Soh, Ph. Flueckiger, C.F. Quate, *Fabrication of 0.1 μ m metal oxide semiconductor field-effect transistors with the atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 66, 703 (1995)
- 77 P.M. Campbell, E.S. Snow, P.J. McMarr, *Fabrication of nanometer-scale side-gated silicon field effect transistors with an atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 66, 1388 (1995)
- 78 K. Araki, K. Morimoto, K. Morita, M. Niwa, Y. Hirai, *Novel fabrication method of Si nanostructures using atomic force microscope (AFM) field-enhanced oxidation and anisotropic wet chemical etching*, Jpn. J. Appl. Phys. 35, 6679 (1996)

- 79 T. Mühl, H. Brückl, D. Kraut, J. Kretz, I. Mönch, G. Reiss, *Nanolithography of metal films using scanning force microscope patterned carbon masks*, J. Vac. Sci. Technol. B 16, 3879 (1998)
- 80 G. Abadal, A. Boisen, Z.J. Davis, O. Hansen, F. Grey, *Combined laser and atomic force microscope lithography on aluminum: Mask fabrication for nanoelectromechanical systems*, Appl. Phys. Lett. 74, 3206 (1999)
- 81 Z.J. Davis, G. Abadal, O. Kuhn, O. Hansen, F. Grey, A. Boisen, *Fabrication and characterization of nanoresonating devices for mass detection*, J. Vac. Sci. Technol. B 18, 612 (2000)
- 82 E.S. Snow, D. Park, P.M. Campbell, *Single-atom point contact devices fabricated with an atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 69, 269 (1996)
- 83 J. Shirakashi, K. Matsumoto, N. Miura, M. Konagai, *Single-electron transistors (SETs) with Nb/Nb oxide system fabricated by atomic force microscope (AFM) nano-oxidation process*, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L1257 (1997)
- 84 J. Shirakashi, K. Matsumoto, N. Miura, M. Konagai, *Single-electron charging effects in Nb/Nb oxide-based single-electron transistors at room temperature*, Appl. Phys. Lett. 72, 1893 (1998)
- 85 Y. Gotoh, K. Matsumoto, T. Maeda, E.B. Cooper, S.R. Manalis, H. Fang, S.C. Minne, T. Hunt, H. Dai, J. Harris, C.F. Quate, *Experimental and theoretical results of room-temperature single-electron transistor formed by atomic force microscope nano-oxidation process*, J. Vac. Sci. Technol. A 18, 1321 (2000)
- 86 Y. Gotoh, K. Matsumoto, T. Maeda, *Room temperature coulomb diamond characteristics of single electron transistor made by AFM nano-oxidation process*, Jpn. J. Appl. Phys. 41, 2578 (2002)
- 87 K. Matsumoto, Y. Gotoh, T. Maeda, J.A. Dagata, J.S. Harris, *Room-temperature single-electron memory made by pulse-mode atomic force microscopy nano oxidation process on atomically flat α - alumina substrate*, Appl. Phys. Lett. 76, 239 (2000)
- 88 B. Irmer, M. Kehrle, H. Lorenz, J.P. Kotthaus, *Fabrication of Ti/TiO_x tunneling barriers by tapping mode atomic force microscopy induced local oxidation*, Appl. Phys. Lett. 71, 1733 (1997)
- 89 R. Nemetudi, N.J. Curson, N.J. Appleyard, D.A. Ritchie, G.A.C. Jones, *Modification of a shallow 2DEG by AFM lithography*, Microelectronic Engineering 57-58, 967 (2001)
- 90 R. Held, S. Lüscher, T. Heinzel, K. Ensslin, W. Wegscheider, *Fabricating tunable semiconductor devices with an atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 75, 1134 (1999)
- 91 Y. Takemura, J. Shirakashi, *Planar-type ferromagnetic tunnel junctions fabricated by atomic force microscope for nonvolatile memory*, Jpn. J. Appl. Phys. 40, 128 (2001)

- 92 S. Lüscher, R. Held, A. Fuhrer, T. Heinzel, K. Ensslin, M. Bichler, W. Wegscheider, *Electronic properties of AFM-defined semiconductor nanostructures*, Mat. Sci. Eng. C 15, 153 (2001)
- 93 S. Lüscher, A. Fuhrer, R. Held, T. Heinzel, K. Ensslin, *In-plane gate single-electron transistor in Ga[Al]As fabricated by scanning probe lithography*, Appl. Phys. Lett. 75, 2452 (1999)
- 94 S. Sasa, S. Yodogawa, A. Ohya, M. Inoue, *A single-electron transistor produced by nanoscale oxidation of InAs*, Jpn. J. Appl. Phys. 40, 2026 (2001)
- 95 E.B. Cooper, S.R. Manalis, H. Fang, H. Dai, K. Matsumoto, S.C. Minne, T. Hunt, C.F. Quate, *Terabit-per-square-inch data storage with the atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 75, 3566 (1999)
- 96 T. Yasuda, S. Yamasaki, S. Gwo, *Nanoscale selective-area epitaxial growth of Si using an ultrathin SiO₂/Si₃N₄ mask patterned by atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 77, 3917 (2000)
- 97 S. Gwo, T. Yasuda, S. Yamasaki, *Selective-area chemical-vapor deposition of Si using a bilayer dielectric mask patterned by proximal probe oxidation*, J. Vac. Sci. Technol. A 19, 1806 (2001)
- 98 H. Sugimura, N. Nakagiri, *Area selective deposition of gold on silicon surface patterned by tip-induced anodization in scanning probe microscopy*, Appl. Phys. Lett. 66, 1430 (1995)
- 99 H. Sugimura, N. Nakagiri, N. Ichinose, *Area-selective formation of an organosilane monolayer on silicon oxide nanopatterns fabricated by scanning probe anodization*, Appl. Phys. Lett. 66, 3686 (1995)
- 100 T. Komeda, K. Namba, Y. Nishioka, *Self-assembled-monolayer film islands as a self-patterned-mask for SiO₂ thickness measurement with atomic force microscopy*, Appl. Phys. Lett. 70, 3398 (1997)
- 101 H. Sugimura, N. Nakagiri, *Nanosopic surface architecture based on scanning probe electrochemistry and molecular self-assembly*, J. Am. Chem. Soc. 119, 9226 (1997)
- 102 J. Zheng, Z. Zhu, H. Chen, Z. Liu, *Nanopatterned assembling of colloidal gold nanoparticles on silicon*, Langmuir 16, 4409 (2000)
- 103 R. Maoz, S.R. Cohen, J. Sagiv, *Nanoelectrochemical patterning of monolayer surfaces: towards spatially defined self-assembly of nanostructures*, Adv. Mater. 11, 55 (1999)
- 104 R. Maoz, E. Frydman, S.R. Cohen, J. Sagiv, *“Constructive nanolithography”: Inert monolayers as patternable templates for in-situ nanofabrication of metal-semiconductor-organic surface structures - A generic approach*, Adv. Mater. 12, 725 (2000)
- 105 S. Hoeppener, R. Maoz, S.R. Cohen, L.F. Chi, H. Fuchs, J. Sagiv, *Metal nanoparticles, nanowires, and contact electrodes self-assembled on patterned monolayer templates - A bottom-up chemical approach*, Advanced Materials 14, 1036 (2002)

- 106 S. Hoeppener, R. Maoz, J. Sagiv, *Constructive microlithography: Electrochemical printing of monolayer template patterns extends constructive nanolithography to the micrometer-millimeter dimension range*, Nano Lett. 3, 761 (2003)
- 107 M. Cavallini, P. Mei, F. Biscarini, R. García, *Parallel writing by local oxidation nanolithography with submicrometer resolution*, Appl. Phys. Lett. 83, 5286 (2003)

Capítulo 2

Oxidación local en contacto y en no-contacto

En este capítulo se va a presentar un estudio comparativo sobre la oxidación local en los dos modos de operación del Microscopio de Fuerzas, contacto y no-contacto, en condiciones similares. Las diferencias en las alturas y anchuras de las marcas obtenidas permitirán establecer el modo de no-contacto como el óptimo para realizar la oxidación local.

2.1. Descripción experimental.

Hasta la fecha, los experimentos de oxidación local se han realizado en el modo de contacto⁽¹⁻⁵⁾ o en el de amplitud modulada⁽⁶⁻¹⁰⁾. Aunque se ha hecho algún estudio comparativo de la oxidación en ambos modos de trabajo, no había ningún resultado concluyente⁽¹¹⁻¹²⁾. El estudio teórico de los fenómenos físicos implicados en los modos dinámicos posibilitó una mejor comprensión de las condiciones de trabajo. En el caso de la modulación en amplitud es posible trabajar en ausencia de contacto entre punta y muestra (modo de no-contacto) o bien realizando contacto al final de cada oscilación (tapping mode AFM)⁽¹³⁾. A lo largo de este capítulo se describirá un experimento comparando los resultados de la oxidación local en el Modo de Contacto del AFM y en el caso de la Modulación en Amplitud en el Modo de No-contacto. En este último caso se opera el AFM en la solución de baja amplitud, e implica presencia mayoritaria de fuerzas atractivas y ausencia de contacto entre punta y muestra⁽¹⁴⁾.

2.1.1. Preparación de las puntas

Para realizar el experimento en el Modo de Contacto se han empleado puntas de Si_3N_4 ⁽¹⁵⁾ con una constante de fuerza de 0.75 N/m. Ya que este material no es conductor para poder oxidar la superficie las puntas se recubrieron con una capa de un material conductor. Se depositaron por evaporación térmica 5 nm de Cr y 10 nm de Au. La presión de la cámara antes de la evaporación fue de $2 \cdot 10^{-4}$ Pa, mientras que las velocidades de evaporación del Cr y del Au fueron de 0.13 nm/s y 0.25 nm/s respectivamente.

Las puntas utilizadas en el modo de Modulación de Amplitud son de silicio dopado tipo n^+ con una resistividad de $0.01\text{-}0.025 \Omega \text{ cm}$ ⁽¹⁶⁾, una constante de fuerza de unos 40 N/m y una frecuencia de resonancia de unos 300 kHz. Al ser puntas conductoras no necesitan ningún tipo de recubrimiento para realizar la oxidación. Sin embargo, como se explicará en el apartado 3.3 se ha analizado también si el hecho de que las puntas de contacto estuvieran recubiertas de oro podría tener alguna repercusión en los resultados experimentales. Para ello se repitió el experimento empleando puntas de no-contacto recubiertas con 5 nm de Cr y 10 nm de Au en las mismas condiciones de evaporación que en el caso de las puntas de contacto.

2.1.2. Limpieza de la muestra.

Los substratos empleados en este experimento y en la mayoría de los descritos en este trabajo de tesis son de silicio (100) dopado tipo p con una resistividad aproximada de 0.1-1.5 Ω cm. Sobre estos substratos se han realizado una serie de motivos mediante litografía óptica que servirán como localizadores. Se trata de rectángulos de 100 μm de ancho x 50 μm de alto en los que se han abierto unas ventanas de 25x25 μm . En estas ventanas se situarán las marcas de oxidación local. De esta manera es posible volver a encontrar los motivos y tomar imágenes con diferentes puntas.

Inicialmente los substratos suelen tener algunos contaminantes de tamaño nanométrico adheridos sobre su superficie que van a dificultar la litografía de oxidación local. Es necesario limpiar la muestra antes de modificarla. Para ello se prepara una disolución de H_2O_2 al 30% NH_4OH al 25% y agua desionizada en una proporción 1:1:5. Se introduce el substrato en esta disolución y se sonica durante unos 10-15 minutos. Transcurrido este tiempo se visualiza la superficie para ver si se han eliminado las partículas contaminantes. Si no ha sucedido así, se repite el procedimiento hasta conseguir que la densidad de partículas sea inferior a 2 ó 3 por cada 10 μm^2 . La superficie tendrá inicialmente una capa de óxido nativo de aproximadamente un nanómetro que no va a interferir en el proceso de oxidación por lo que no es necesario eliminarlo.

2.1.3. Desarrollo del experimento.

Ya que se trata de un estudio comparativo se intentará que las condiciones experimentales sean lo más parecidas posibles en un modo u otro de trabajo.

Primero se eligen puntas de radio similar en el caso de contacto y de modulación de amplitud. El radio de las puntas se calibra previamente mediante la visualización de puntos cuánticos⁽¹⁷⁾ o bien de partículas de oro de radio conocido⁽¹⁸⁾. Asimismo es necesario controlar la humedad relativa del ambiente. Para ello se monta un sistema como el que se muestra en la Figura 2.1.

Se sitúa el AFM en una campana que tiene dos entradas. En una de ellas se conecta un higrómetro para medir la humedad relativa. A la otra entrada llega una línea de nitrógeno saturado de vapor de agua para lo cual, se hace pasar nitrógeno seco por un matraz erlenmeyer lleno de agua desionizada. El gas saturado de

humedad se lleva hasta la campana donde se encuentra el AFM. Si se desea disminuir la humedad relativa se hace pasar directamente nitrógeno seco a la campana. Los valores de la humedad se mantienen entre el 30 y el 40%.

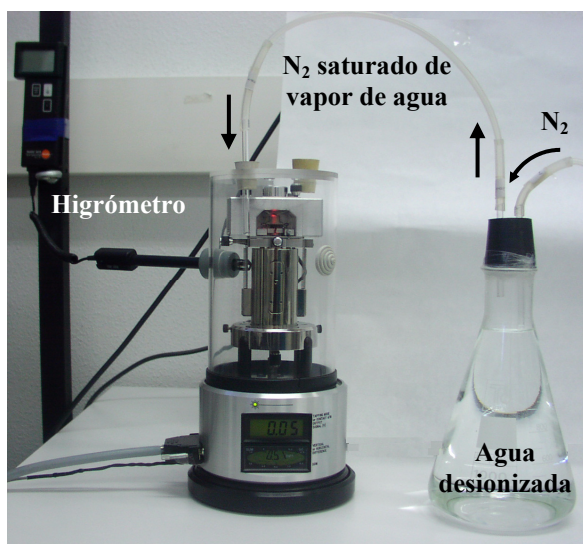


Figura 2.1. Montaje utilizado para controlar la humedad en la oxidación local.

Una vez estabilizada la humedad relativa en la cámara se procede con la oxidación. Se aplica un voltaje positivo a la muestra mientras la punta se conecta a tierra. Se realiza una línea de puntos de óxido aplicando el mismo voltaje pero variando el tiempo de oxidación en cada punto. Cuando se está aplicando el pulso el sistema de retroalimentación permanece apagado; sin embargo, cuando la punta se está trasladando de un punto a otro, se enciende el sistema de retroalimentación. Se repite cada línea 5 veces para poder tomar una media de los datos y se realiza el experimento a dos voltajes diferentes: 14 y 20 V. En la oxidación en el Modo de Contacto se aplica una fuerza constante en todos los experimentos de 1 nN. En el Modo de No-contacto la punta oscila con una amplitud de 7 nm y la distancia entre la punta y la muestra es de 5 nm.

En la Figura 2.2 se observan dos filas de óxidos fabricados en el Modo de Contacto (Figura 2.2 (a)) y en el Modo de No-Contacto (Figura 2.2 (b)). En ambos

casos, cada línea está formada por 8 puntos de óxido realizados al mismo voltaje, 20 V, y 8 tiempos de oxidación diferentes. El tiempo de oxidación decrece de izquierda a derecha y los valores empleados en el orden en el que aparecen en la imagen son: 3 s, 1 s, 0.3 s, 0.1 s, 0.03 s, 0.01 s, 0.003 s y 0.001 s.

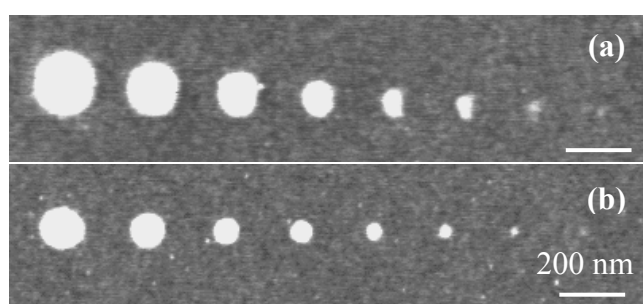


Figura 2.2. (a) Fila de óxidos fabricados en el Modo de Contacto a 20 V y 8 tiempos de oxidación distintos. (b) Fila de óxidos fabricados en el Modo de No-contacto en las mismas condiciones eléctricas que en (a).

La comparación visual de ambas filas revela que independientemente del tiempo de oxidación empleado los óxidos realizados en el Modo de Contacto son más anchos que los del Modo de No-Contacto.

Para cuantificar el valor de esta diferencia y saber si existe alguna otra se van a realizar óxidos a diferentes voltajes y tiempos de oxidación en contacto y en no-contacto. Posteriormente se tomarán imágenes de los óxidos con una misma punta diferente de las empleadas para la oxidación. De esta manera se minimizará la influencia que pueda tener el tamaño de la punta en la forma y dimensiones de los óxidos.

2.2. Estudio cinético comparativo: Resultados experimentales.

En este apartado se representarán gráficamente las anchuras y las alturas de los óxidos frente a los tiempos de oxidación en el caso de los dos voltajes empleados: 14 y 20 V. Cada uno de los puntos de las gráficas es resultado de una media realizada sobre 5 puntos en las mismas condiciones eléctricas. Asimismo se representará también la relación altura/anchura de los óxidos obtenidos.

2.2.1. Anchura frente a tiempo de oxidación

En la Figura 2.3 se muestra en escala semilogarítmica la dependencia de la anchura de los óxidos con el tiempo de oxidación a 14 V (Figura 2.3 (b)) y a 20 V (Figura 2.3 (a)) en el caso de la oxidación en contacto (círculos en blanco) y en no-contacto (cuadrados negros). La gráfica corrobora lo observado en la Figura 2.2, es decir, que cualquiera que sea el tiempo de oxidación los óxidos son más anchos en

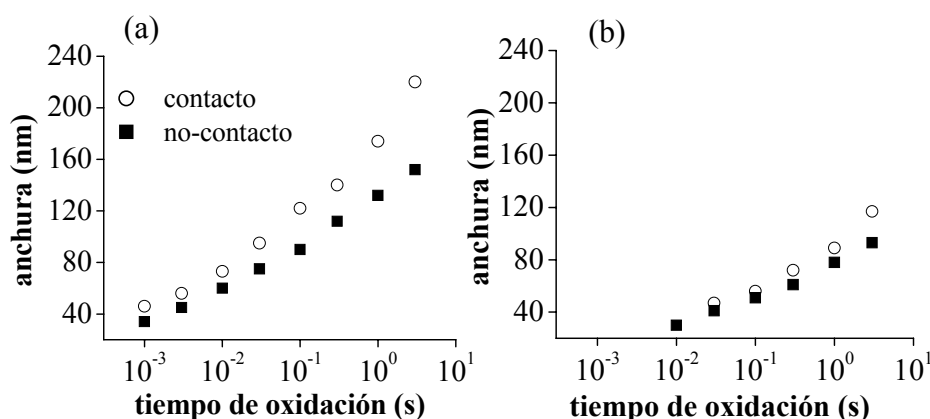


Figura 2.3. Dependencia de la anchura de los óxidos con el tiempo de oxidación a dos voltajes distintos (a) 20 V, (b) 14 V.

la oxidación en contacto⁽¹⁹⁾. Este hecho es también independiente del voltaje aplicado.

2.2.2. Altura frente a tiempo de oxidación.

En la Figura 2.4 se han representado las alturas de los óxidos, obtenidos a partir de los perfiles realizados a las imágenes pertinentes. Se han representado los datos correspondientes a los mismos tiempos y voltajes que en el caso de las anchuras, es decir, 8 tiempos de oxidación diferentes entre 0.001 y 3 s y dos voltajes distintos, 14 V (Figura 2.4 (b)) y 20 V (Figura 2.4 (a)). La representación gráfica muestra que independientemente del voltaje aplicado o del tiempo de oxidación los óxidos son más altos en el caso de la oxidación en no-contacto⁽¹⁹⁾.

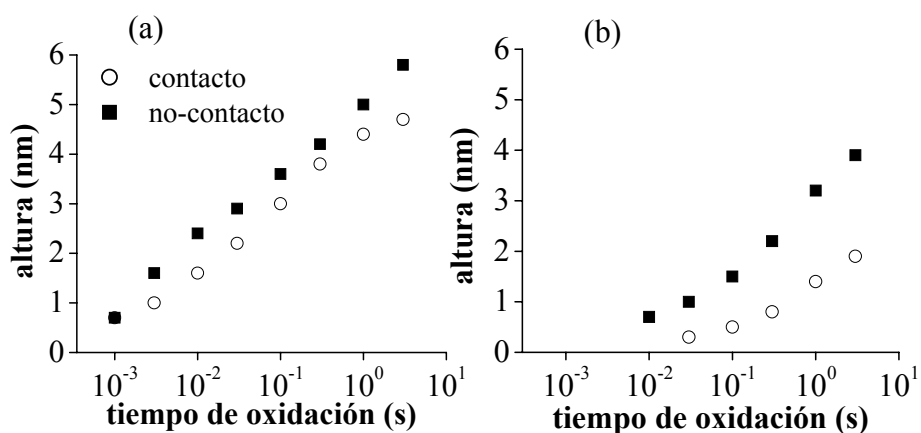


Figura 2.4. Dependencia de la altura de los óxidos con el tiempo de oxidación a dos voltajes distintos (a) 20 V, (b) 14 V.

2.2.3. Relación altura/anchura frente a tiempo de oxidación.

Los resultados obtenidos hasta ahora en el caso de las alturas y las anchuras de los óxidos pueden resumirse representando la relación altura/anchura. En la gráfica 2.5 se muestra una gráfica a 14 V y otra a 20 V en función del tiempo de oxidación. Como era de esperar, en función de los datos conocidos, la relación altura/anchura es siempre mayor en el caso de la oxidación en no-contacto independientemente del tiempo de oxidación y del voltaje aplicado. Es decir, la oxidación local en el Modo de No-contacto permite obtener óxidos más altos y

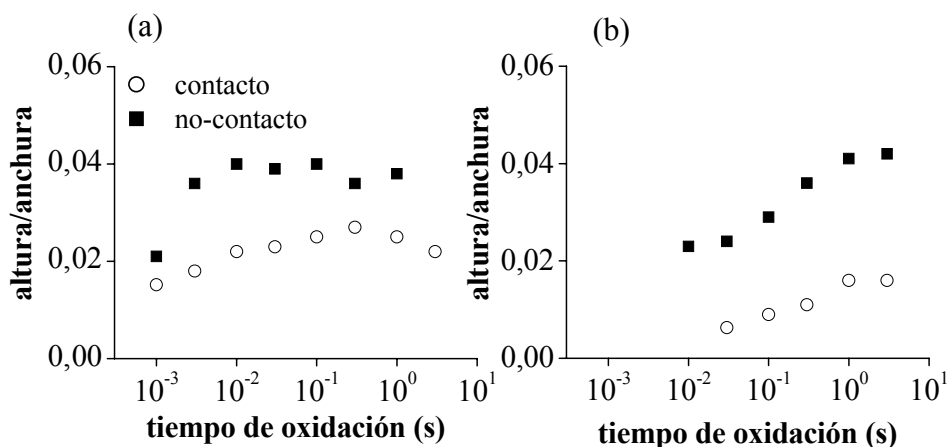


Figura 2.5. Relación altura/anchura de los óxidos frente al tiempo de oxidación a dos voltajes distintos (a) 20 V, (b) 14 V.

menos anchos que la oxidación en el Modo de Contacto. En el apartado 2.4 se intentarán explicar estos resultados.

2.3. Influencia del recubrimiento de la punta.

Antes de discutir los datos experimentales obtenidos hasta ahora, se va a analizar si el hecho de que la punta utilizada en contacto esté recubierta de oro pueda influir en los resultados obtenidos. Se va a realizar un experimento comparativo en contacto y en no-contacto empleando en ambos casos puntas con el mismo recubrimiento: 5 nm de Cr y 10 nm de Au. Al igual que en el experimento anterior, las puntas se calibran antes de ser utilizadas. Después de la oxidación se adquieren imágenes con una misma punta distinta a la de los experimentos.

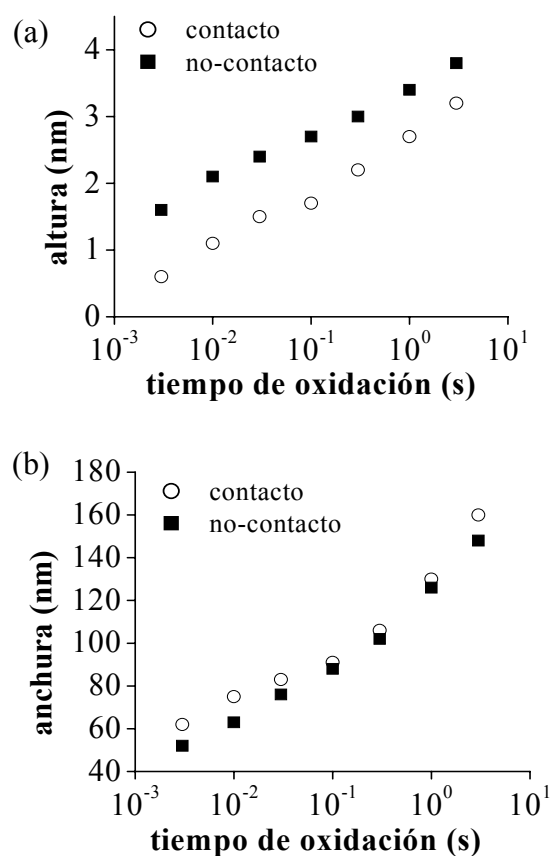


Figura 2.6. Dependencia de la altura (a) y la anchura (b) de los óxidos con el tiempo de oxidación para dos puntas recubiertas con 5 nm de Cr y 10 nm de Au.

En la Figura 2.6 aparecen las gráficas de las anchuras y las alturas de los óxidos en función del tiempo de oxidación. Para generar los óxidos se ha aplicado un voltaje de 17 V y 7 tiempos de oxidación distintos: 0.003, 0.01, 0.03, 0.1, 0.3, 1 y 3 s. Cada uno de los puntos representados corresponde a una media sobre 5 datos. Según se observa en la representación de las alturas (Figura 2.6 (a)) los óxidos son mayores en el caso de la oxidación en no-contacto, lo que coincide con los resultados ya expuestos en el apartado 2.2. En cuanto a las anchuras de los óxidos (Figura 2.6 (b)) siguen siendo mayores al oxidar en contacto.

Lo obtenido en este experimento puede hacerse extensivo a otros voltajes. Se ha trabajado también a 14 y a 20 V y los resultados siguen la misma tendencia que los representados en la Figura 2.6. Por tanto, el hecho de que las puntas de contacto estén recubiertas de oro no afecta a las diferencias observadas en la oxidación en contacto y no-contacto.

2.4. Discusión de los resultados.

En el apartado 2.2 se observó que la relación altura/anchura era mayor para la oxidación en no-contacto: es decir, se producen óxidos más altos y menos anchos. En este apartado se intentará explicar a qué se deben las diferencias encontradas en los dos modos de oxidación.

2.4.1. Diferencias en la anchura de los óxidos.

Se ha visto que independientemente del voltaje aplicado o del tiempo de oxidación los óxidos en contacto son más anchos que en no-contacto. Para intentar explicar esta diferencia se tendrá en cuenta el menisco de agua que se forma entre la punta y la muestra cuando se produce la oxidación. En el modo de contacto este menisco se forma de manera espontánea⁽²⁰⁾, mientras que en no-contacto hay que aplicar un voltaje por encima de un valor umbral para crearlo⁽⁹⁾. En la Figura 2.7 se muestra un esquema de cómo sería el cuello de agua en la oxidación en contacto (Figura 2.7 (a)) y en no-contacto (Figura 2.7 (b)), siendo w_c y w_{nc} las anchuras del cuello de agua en contacto y en no-contacto respectivamente.

En el modo de contacto la anchura del menisco depende de factores tales como la humedad relativa del ambiente y la geometría y tamaño de la punta. En el modo de no-contacto sin embargo, es posible cambiar el tamaño del menisco variando la distancia entre la punta y la muestra⁽⁹⁾. Ya que la constante dieléctrica del agua es 80 veces mayor que la del aire⁽²¹⁾, el campo eléctrico en la superficie dentro del menisco de agua va a ser mucho mayor que fuera de él⁽²²⁾. Como la velocidad de crecimiento de los óxidos es proporcional a la intensidad del campo eléctrico entre punta y muestra, la reacción va a estar confinada dentro del cuello de agua. Por tanto, cuanto mayor sea el diámetro del cuello, mayor va a ser la

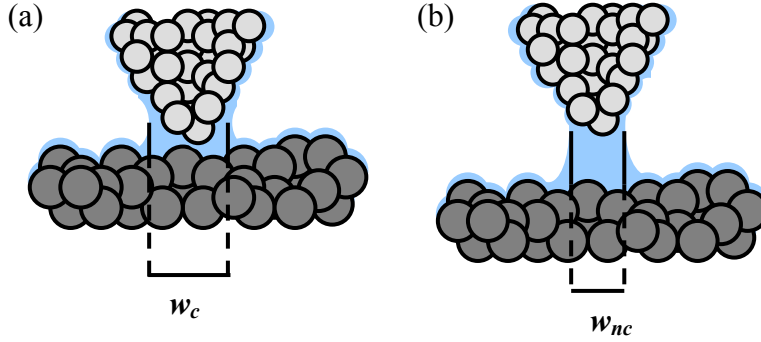


Figura 2.7. Creación del menisco de agua en contacto (a) y en no-contacto (b).

anchura del óxido que crece dentro de sus límites. Mientras que en el modo de contacto no se puede intervenir en las dimensiones del cuello, en el modo de no-contacto, se puede modificar la anchura del menisco alejando punta y muestra⁽⁹⁾. Como el crecimiento lateral de los óxidos está limitado por la anchura del menisco se explica por qué son más anchos cuando se oxida en el modo de contacto⁽²³⁾. Estudios teóricos sobre la formación de meniscos de agua de tamaño nanométrico en un sistema equivalente al sistema punta-muestra experimental muestran también la relación directa entre el tamaño de los óxidos y la anchura del cuello de agua. Los resultados de estas simulaciones están de acuerdo con experimentos realizados sobre el tamaño de los óxidos en función de la distancia entre la punta y la muestra. A mayor distancia entre la punta y la muestra, la anchura del menisco y por tanto, la anchura de los óxidos es menor⁽²⁴⁾.

2.4.2. Diferencias en la altura de los óxidos

Las diferencias encontradas entre las anchuras de los óxidos en función del modo de oxidación (contacto / no-contacto) se explican bien teniendo en cuenta los fenómenos físicos que suceden en la reacción de oxidación. Sin embargo, los resultados referentes a las alturas resultan sorprendentes y no es tan evidente encontrar una explicación.

Dubois y Bubendorff propusieron la siguiente expresión para calcular la velocidad de crecimiento de los óxidos:

$$\frac{dh}{dt} \propto \exp\left(\frac{-W^{eff}}{k_B T}\right) F(h) \quad (2.1)$$

W^{eff} es una barrera energética que los iones tienen que superar para pasar de una posición intersticial a la siguiente y $F(h)$ es un término que incluye una dependencia explícita con la altura.

Los datos que aparecen en la Figura 2.4 y en la Figura 2.6 (a) reflejan que las alturas de los óxidos son mayores en no-contacto que en contacto. Si se tiene en cuenta la expresión (2.1) esto implicaría que la barrera energética en no-contacto es menor que en el caso de contacto, es decir: $W_{nc}^{eff} < W_c^{eff}$. Si se ajustan los datos de las gráficas de la Figura 2.6 (a) a la expresión (2.1) se obtiene un valor de la barrera efectiva de 0.13 eV para el caso de no-contacto y 0.14 eV para el de contacto, es decir, hay una diferencia de 0.01 eV entre ambas. Mientras que en la oxidación en no-contacto W^{eff} se asocia a una barrera difusiva, en la oxidación en contacto tiene que existir una barrera adicional que pueda explicar el distinto valor de W^{eff} obtenido en los ajustes.

La principal diferencia física entre la oxidación en el modo de contacto y en el de no-contacto radica en el hecho de que en un caso la punta se encuentra en contacto sobre la superficie de la muestra ejerciendo una fuerza mecánica sobre la misma, mientras que el otro modo de trabajo se caracteriza por la ausencia de contacto entre ambas superficies. En el modo de contacto si un óxido quiere crecer por encima de la superficie tendrá que deflectar la micropalanca hacia arriba una cantidad igual a la altura del óxido⁽¹⁹⁾. Este trabajo mecánico W_{mec} se añade a la barrera difusiva W_{diff} y aumenta el valor total de la barrera energética en la oxidación en contacto, es decir: $W_c^{eff} = W_{diff} + W_{mec}$.

Se puede obtener una expresión para la barrera mecánica teniendo en cuenta el trabajo necesario para deflectar la micropalanca una altura h igual a la altura del óxido:

$$F_{mec} = -kz \quad (2.2)$$

$$W_{mec} = \frac{\int_{z_0}^{z_f} k_c z dz}{SN} \quad (2.3)$$

$$W_{mec} = \frac{k_c (h^2 + 2z_i h)}{2SN} \quad (2.4)$$

k_c : constante de fuerza de la micropalanca utilizada en el modo de contacto

h : altura del óxido

z_i : deflexión inicial de la micropalanca

z_f : deflexión final

S : área de contacto entre punta y muestra dividido por el área de la celda unidad del óxido de silicio (0.12 nm^2)

N : número de celdas unidad a lo largo de la dirección z

Se ha calculado la barrera mecánica para un óxido crecido a un voltaje de 14 V y 3 s de duración mediante la expresión (2.4). Se ha considerado un área final de contacto de 100 nm^2 . Con estos datos se obtiene un valor de la barrera mecánica $W_{mec} \approx 0.02 \text{ eV}$. Este valor es del mismo orden de magnitud que la diferencia entre las barreras energéticas en contacto y no-contacto encontrada en los ajustes experimentales a partir de la expresión (2.1): $W_c^{eff} - W_{nc}^{eff} = 0.01 \text{ eV}$. Los resultados parecen indicar que la presencia de una barrera mecánica cuando se oxida en el modo de contacto puede explicar las diferencias halladas en las alturas de los óxidos en comparación con el modo de no-contacto.

2.5. Influencia de la constante de la micropalanca.

Si las conclusiones del apartado anterior son correctas, entonces la constante de fuerza de la micropalanca debería influir en los resultados experimentales en el modo de contacto. Para comprobar esta hipótesis se ha diseñado un experimento en el que se van a utilizar micropalancas con distintas constantes de fuerza. Se aplica la misma fuerza elástica inicial en todos los casos y se oxida en las mismas condiciones eléctricas. A continuación se comparan los resultados obtenidos.

En la Figura 2.8 se han representado las alturas y anchuras de los óxidos obtenidos empleando micropalancas de constantes diferentes. El experimento se realizó a 17 V y siete tiempos distintos de oxidación: 0.003, 0.01, 0.03, 0.1, 0.3, 1 y 3 s. La humedad relativa estaba en torno al 35% y la fuerza elástica aplicada inicialmente era de 1 nN. Posteriormente se midieron todos los óxidos con una misma punta para minimizar los efectos debidos al empleo de puntas diferentes.

La Figura 2.8 (a) muestra que a medida que aumenta la constante de la micropalanca los óxidos son más bajos. Esta observación se muestra de acuerdo con la hipótesis planteada en el apartado 2.4.2, en el cual se expuso que en el modo de contacto existe una barrera mecánica adicional. Si el óxido quiere crecer, deberá ejercer una fuerza elástica igual y de signo contrario sobre la micropalanca para poder deflectarla. Cuanto mayor sea la constante de fuerza de la micropalanca más costará empujarla hacia arriba por lo que la velocidad de oxidación en la dirección

vertical disminuirá y los óxidos serán más bajos, de acuerdo con lo observado experimentalmente.

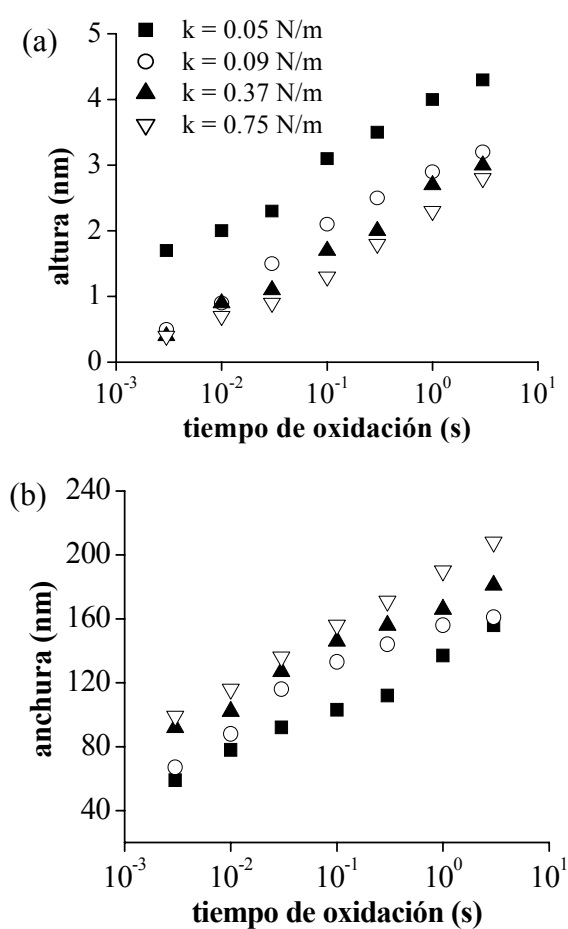


Figura 2.8. Influencia de la constante de la micropalanca en la altura (a) y la anchura de los óxidos (b) en función del tiempo de oxidación.

En el caso del crecimiento lateral, en la Figura 2.8 (b) la tendencia que se sigue es que a medida que aumenta la constante de la micropalanca los óxidos son más anchos. Si el crecimiento vertical disminuye cuanto mayor es la barrera mecánica, como los óxidos crecen menos en altura existirá más difusión lateral de los iones OH^- y los óxidos serán más anchos.

Es posible observar también la deflexión de la micropalanca al aplicar un voltaje en el modo de contacto. Si la micropalanca ejerce una fuerza mecánica sobre el óxido y para que este crezca debe empujarla hacia arriba, esta deflexión debería registrarse cuando se aplica un pulso. En la Figura 2.9 se muestra una imagen tomada con un osciloscopio de la deflexión de la micropalanca a medida que se aplican una serie de pulsos seguidos de 17 V y 5 s de duración. La constante de fuerza de la micropalanca es de 0.75 N/m. Aunque la resolución en el eje y no es muy buena se puede ver que mientras se está aplicando el pulso la micropalanca se deflexa hacia arriba, en el sentido de crecimiento del óxido. La deflexión de la micropalanca medida a partir de la figura 2.9 es de unos 2.5 nm. La altura de un óxido crecido en condiciones similares obtenida a partir de la gráfica de la figura 2.8 (a) está en torno a los 3 nm. Estos resultados muestran que cuando un óxido crece en el modo de contacto, la micropalanca se deflexa en el sentido de crecimiento del óxido una cantidad cercana su altura.

Es decir, para que el óxido crezca debe superar la barrera mecánica que la micropalanca está ejerciendo sobre él, por lo tanto, debe desplazarla hacia arriba. Los resultados estarían de acuerdo con los experimentos ya descritos sobre la

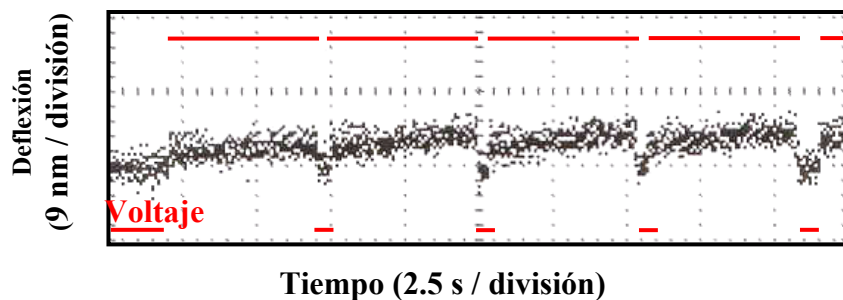


Figura 2.9. Deflexión de la micropalanca registrada con un osciloscopio al aplicar varios pulsos seguidos de voltaje.

influencia de la fuerza ejercida por la micropalanca en la cinética de la oxidación local y muestran la importancia de la barrera mecánica en los resultados obtenidos al oxidar en el modo de contacto.

2.6. Resumen.

En este capítulo se ha realizado una comparación entre la oxidación en el Modo de Contacto y el Modo de No-contacto del AFM. A continuación se resumen los resultados obtenidos:

- La comparación de las anchuras de los óxidos obtenidos en los modos de contacto y no-contacto del AFM revela que la oxidación en no-contacto produce óxidos menos anchos que los de la oxidación en contacto. Para explicar este resultado se ha recurrido al menisco de agua que se forma entre la punta y la muestra antes de formar el óxido. Ya que la reacción de oxidación está confinada dentro de los límites de este cuello de agua su diámetro va a controlar el tamaño lateral final de los motivos. Mientras que en el modo de contacto no se tiene control sobre las dimensiones del menisco, en el modo de no-contacto se puede variar su diámetro acercando y alejando la punta y la muestra. Así, en el modo de no-contacto se pueden formar cuellos con un tamaño menor que en el modo de contacto lo que explica que los óxidos obtenidos en el modo de no-contacto sean menos anchos.
- Las alturas de los óxidos también varían en función del modo de trabajo. Las gráficas muestran que los óxidos obtenidos en no-contacto son más altos que los de no-contacto. Para explicar esta diferencia se ha propuesto la existencia de una barrera mecánica adicional debida a la fuerza mecánica ejercida por la punta del AFM sobre la superficie en el modo de contacto. Si un óxido quiere crecer, deberá empujar hacia arriba la micropalanca. Para determinar la influencia de esta barrera se han ajustado los datos experimentales obtenidos en contacto y no-contacto empleando un modelo cinético que tiene en cuenta la existencia de una barrera efectiva en la oxidación. La diferencia entre las barreras obtenidas en contacto y no-contacto a partir de las gráficas experimentales es de 0.01 eV. Si se calcula la barrera mecánica que ejerce la micropalanca sobre la superficie en el modo de contacto para unas condiciones similares a las de los experimentos se obtiene un valor de 0.02 eV, es decir, del mismo orden de magnitud que las diferencias experimentales. Esto sugiere que la existencia de una barrera mecánica en el modo de contacto puede explicar por qué los óxidos son más altos en el modo de no-contacto. Se ha medido la deflexión de la micropalanca mientras se aplicaba un pulso de voltaje en el modo de contacto. La imagen del osciloscopio muestra como la micropalanca se deflece en el sentido de crecimiento del óxido una cantidad cercana a la altura del mismo, lo que confirma la importancia de la barrera mecánica en la oxidación local en el modo de contacto.
- La existencia de la barrera mecánica en el modo de contacto determina que a mayor constante de fuerza de la micropalanca utilizada, más bajos serán los óxidos obtenidos. Se han realizado experimentos utilizando micropalancas con diferentes constantes de fuerza y se ha comprobado que cuanto mayor es la constante de fuerza menor es la altura de los óxidos. En este experimento se ha medido también la anchura, comprobándose que los óxidos realizados con micropalancas con constantes de fuerza más altas son también más anchos. Se pueden explicar estas observaciones teniendo en cuenta que cuanto mayor es la constante de fuerza, más dificultad tienen los óxidos en crecer en la dirección vertical por lo que aumentará la difusión lateral por tanto la anchura.

- Las observaciones realizadas sobre la altura y la anchura de los óxidos en ambos modos de trabajo son independientes del voltaje aplicado, del tiempo de oxidación y de la naturaleza química de la punta.
- Estos resultados pueden resumirse representando la relación altura/anchura de los óxidos. El modo de no-contacto ofrece óxidos con una relación altura/anchura mayor que el modo de contacto. Esto parece indicar que el modo de no-contacto es el método óptimo para realizar la oxidación local ya que permite un crecimiento vertical mayor de las estructuras creadas y un mayor control de sus dimensiones laterales. Los experimentos que se describirán en capítulos posteriores se realizarán todos en el modo de no-contacto.

2.7. Bibliografía

- 1 J.A. Dagata , J. Schneir, H.H. Harary, C.J. Evans, M.T. Postek and J. Bennet, *Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air*, Appl. Phys. Lett. 56, 2001 (1990)
- 2 H.C. Day, D.R. Allee, *Selective area oxidation of silicon with a scanning force microscope*, Appl. Phys. Lett. 62, 2691 (1993)
- 3 T. Teuschler, K. Mahr, S. Miyazaki, M. Hundhausen, L. Ley, *Nanometer-scale field-induced oxidation of Si(111) by a conducting-probe scanning force microscope: Doping dependence and kinetics*, Appl. Phys. Lett. 67, 3144 (1995)
- 4 D. Stiévenard, P.A. Fontaine, E. Dubois, *Nanooxidation using a scanning probe microscope : An analytical model based on field induced oxidation*, Appl. Phys. Lett. 70, 327 (1997)
- 5 P. Avouris, T. Hertel, R. Martel, *Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon : Kinetics, mechanism and nanofabrication*, Appl. Phys. Lett. 71, 285 (1997)
- 6 D. Wang, L. Tsau, K.L. Wang, *Nanometer-structure writing on Si(100) surfaces using a non-contact-mode atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 65, 1415 (1994)
- 7 J. Servat, P. Gorostiza, F. Sanz, F. Pérez-Murano, N. Barniol, G. Abadal, X. Aymerich, *Nanometer scale lithography of silicon(100) surfaces using tapping mode atomic force microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A 14, 1208 (1996)
- 8 R. García, M. Calleja, F. Pérez-Murano, *Local oxidation of surfaces by dynamic force microscopy: nanofabrication and water bridge formation*, Appl. Phys. Lett. 72, 2295 (1998)
- 9 R. García, M. Calleja, H. Rohrer, *Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy: field-induced formation of nanometer-size water bridges*, J. Appl. Phys. 86, 1898 (1999)
- 10 N. Clement, D. Tonneau, B. Gely, H. Dallaporta, V. Safarov, J. Gautier, *High aspect ratio nano-oxidation of silicon with noncontact atomic force microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. B 21, 2348 (2003)
- 11 P.A. Fontaine, E. Dubois, D. Stiévenard, *Characterization of scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy-based techniques for nanolithography on hydrogen-passivated silicon*, J. Appl. Phys. 84, 1776 (1998)
- 12 F. Marchi, V. Bouchiat, H. Dallaporta, V. Safarov, D. Tonneau, P. Doppelt, *Growth of silicon oxide on hydrogenated silicon during lithography with an atomic force microscope*, J. Vac. Sci. Technol. B 16, 2952 (1998)
- 13 R. García, A. San Paulo, *Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy*, Phys. Rev. B 60, 4961 (1999)

- 14 R. García A. San Paulo, *Dynamics of a vibrating tip near or in intermittent contact with a surface*, Phys. Rev. B 61, R13381 (2000)
- 15 Olympus Optical Co., LTD, Japón
- 16 Nanosensors GmbH & Co.KG, Alemania
- 17 Puntos cuánticos de 10-20 nm de diámetro de InAs sobre GaAs(001)
- 18 Pelco AFM Gold Standard Kit 16205, Ted Pella, Estados Unidos
- 19 M. Tello and R. García, *Nano-oxidation of silicon surfaces: Comparison of noncontact and contact atomic-force microscopy methods*, Appl. Phys. Lett. 79, 424 (2001)
- 20 H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura, H. Masuhara, *Nanofabrication of titanium surface by tip-induced anodization in scanning tunneling microscopy*, Jpn. J. Appl. Phys. 32, L553 (1993)
- 21 *Handbook of Chemistry and Physics*, 69th edition, Ed. Weast (1989)
- 22 P. Lorrain, D.R. Corson, *Campos y ondas electromagnéticos*, Ed. Selecciones Científicas, Madrid (1972)
- 23 M. Calleja, M. Tello, R. García, *Size determination of field-induced water menisci in noncontact atomic force microscopy*, J. Appl. Phys. 92, 5539 (2002)
- 24 S. Gómez-Moñivas, J.J. Saenz, M. Calleja, R. García, *Field induced formation of nanometer size water bridges*, Phys. Rev. Lett. 91, 056101-1 (2003)
- 25 E. Dubois, J.L. Bubendorff, *Kinetics of scanned probe oxidation: Space-charge limited growth*, J. Appl. Phys. 87, 8148 (2000)

Capítulo 3

Oxidación local de diferentes superficies conductoras y semiconductoras

En este capítulo se va a comparar la oxidación en aire de diferentes superficies en condiciones similares. Los resultados pondrán de manifiesto la generalidad del proceso de oxidación local. Se estudiará la cinética de la reacción así como la dependencia de diversos factores tales como el voltaje umbral o la velocidad de crecimiento con el tipo de sustrato.

3.1. Introducción

Hasta ahora se ha tratado sobre la oxidación local de superficies de silicio. Aunque es el material sobre el que hay más trabajo descrito, ha habido varios autores que han estudiado tanto la cinética de la oxidación local de otras superficies, como sus posibles aplicaciones. En este apartado se resumirán brevemente algunos de los resultados obtenidos en la oxidación local de diversos sustratos conductores y semiconductores.

Gwo y colaboradores estudiaron la cinética de oxidación de un material que contiene silicio, el Si_3N_4 . Estudios espectroscópicos demostraron que el producto mayoritario de la reacción es el SiO_2 ⁽¹⁾. Además de la cinética de oxidación local se han analizado sus posibles aplicaciones para fabricar máscaras, ya que, al igual que sucede con el silicio, su óxido se ataca de manera selectiva frente al Si_3N_4 ⁽²⁻³⁾.

Uno de los sustratos semiconductores sobre el que más se ha trabajado ha sido el GaAs. Se ha analizado la dependencia de la altura y la anchura de los óxidos con el tiempo (o la velocidad) de oxidación⁽⁴⁻⁶⁾, el voltaje aplicado^(4,6) y la humedad relativa⁽⁷⁾. Los comportamientos observados son similares a los obtenidos en el silicio⁽⁸⁻¹¹⁾. En este sustrato se han fabricado hilos conductores⁽¹²⁻¹³⁾, puntos cuánticos de contacto (quantum point contacts)⁽¹⁴⁾ y transistores de un solo electrón⁽¹⁵⁻¹⁶⁾.

El estudio de la cinética de oxidación de superficies metálicas como Nb⁽¹⁷⁾ o Ti⁽¹⁸⁻²¹⁾ ha permitido extender la generalidad del proceso de oxidación local y determinar las condiciones óptimas para fabricar dispositivos de tamaño nanométrico tales como transistores de un solo electrón⁽²²⁾. La reducción de las barreras túnel⁽²³⁾ de estos transistores han conseguido que en algunos casos se pueda observar el característico *bloqueo de Coulomb* a temperatura ambiente⁽²⁴⁻²⁵⁾.

Se ha utilizado la oxidación local de Al combinada con litografía mediante un haz de luz láser para crear máscaras de forma rápida y reproducible. El ataque químico selectivo del óxido de aluminio resultante de la oxidación local permite la fabricación de micropalanca de Si⁽²⁶⁻²⁷⁾.

El estudio de la oxidación local de InAs ha permitido generar hilos de tamaño nanométrico aprovechando la diferente selectividad química del óxido anódico frente al ataque con ácido acético⁽²⁸⁾. En otros casos la oxidación local se ha empleado para realizar dispositivos, como en la oxidación local del SrTiO_3 que se ha utilizado para fabricar un transistor de efecto campo⁽²⁹⁾. Se ha modificado también una superficie de diamante empleando la nanolitografía de oxidación local y se han analizado las propiedades topográficas y conductoras de los motivos

producidos⁽³⁰⁾. Mediante oxidación local se han modificado también las propiedades conductoras del del óxido de litio y manganeso LiMn_2O_4 ⁽³¹⁾. Se observó que la aplicación de pulsos de voltaje de diferente intensidad sobre este óxido no producía cambios topográficos detectables en la superficie de la muestra. Sin embargo, al adquirir una imagen de la corriente que circula entre la punta del microscopio y la muestra se comprobó que en las zonas donde se habían aplicado los pulsos de voltaje la conductividad del óxido había variado. Invirtiendo la polaridad de los voltajes aplicados a la superficie era posible recobrar la conductancia original del LiMn_2O_4 . Este método podría ser utilizado para almacenar información siendo posible tanto escribir como borrar las modificaciones realizadas.

En general se han estudiado diferentes superficies conductoras y semiconductoras de manera individual. Aunque la cinética de la oxidación local parece independiente del material, no existen prácticamente estudios comparativos entre diferentes superficies y bajo condiciones similares. A continuación se presenta un estudio de la oxidación local de una superficie de Si, dos semiconductores III-V (InP y GaAs) y un sustrato metálico (Nb) en las mismas condiciones ambientales y eléctricas. El objetivo es esclarecer si existen diferencias significativas en los factores que afectan a la cinética de oxidación de cada uno de estos materiales.

3.2. Resultados experimentales

En este apartado se analizará la dependencia del campo umbral con el tipo de material así como el crecimiento lateral y vertical del óxido con el tiempo de oxidación para cada uno de los materiales estudiados (Si, InP, GaAs y Nb).

3.2.1. Descripción del experimento.

Al igual que la mayoría de los trabajos desarrollados en esta tesis y como ya se ha comentado anteriormente, este experimento se ha realizado en el con un Microscopio de Fuerzas trabajando con Modulación de Amplitud en el Modo de No-contacto⁽³²⁾. La humedad relativa se ha mantenido entre el 30 y el 40%. Las micropalancas empleadas son de silicio dopado tipo n^+ con constantes de fuerza (k_c) en torno a los 40 N/m y frecuencias de resonancia (f_0) de unos 280 kHz⁽³³⁾. La amplitud de oscilación en los experimentos que se describen a continuación se mantiene entre los 6 y los 7 nm y la distancia punta muestra es de aproximadamente 5 nm.

Se han empleado las siguientes muestras:

- Si tipo p, con una resistividad de 15 Ω cm

- InP tipo n, con una resistividad de $7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$
- GaAs tipo n, con una resistividad de $5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$
- 10 nm de Nb depositados por sputtering sobre un sustrato de Si⁽³⁴⁾.

Debido a la exposición al aire, todas las muestras tienen una pequeña capa de óxido nativo (aproximadamente 1-2 nm dependiendo del sustrato). Durante el proceso de oxidación el sistema de retroalimentación está desconectado.

3.2.2. Dependencia del campo umbral con el material.

Primero se va a comparar el valor del campo eléctrico umbral necesario para formar el menisco de agua en función del sustrato. Para ello se registran en un osciloscopio la amplitud de oscilación de la micropalanca y la señal de voltaje. Cuando se aplica el pulso la amplitud de oscilación se amortigua debido a la presencia de una fuerza eléctrica. Si se ha formado un cuello de agua, después de aplicar la señal la amplitud continúa amortiguada⁽³⁵⁾. De esta manera es posible determinar el valor del voltaje umbral. Ya que la distancia entre la punta y la muestra (D) puede variar de un experimento a otro, se calcula el valor del campo eléctrico umbral como $E_{\text{umbral}} = V_{\text{umbral}} / D$. En la Figura 3.1 se muestra una tabla con los valores del campo umbral para diferentes materiales a distintos tiempos de oxidación.

t (s)	E_u (V/nm) Si	E_u (V/nm) InP	E_u (V/nm) GaAs	E_u (V/nm) Nb
0.1	2.0	1.28	1.14	0.86
0.5	2.0	1.28	1.14	0.86
1	2.0	1.28	1.14	0.86

Figura 3.1. Campo umbral en función del tipo de material y del tiempo de oxidación.

Donde E_u es el campo umbral y t es el tiempo de oxidación. En los datos de la tabla se observa que:

- El voltaje umbral es independiente del tiempo de oxidación. Lo que va cambiando con el tiempo de oxidación es el tamaño del menisco de agua. A mayor tiempo de oxidación, mayor número de moléculas de agua se condensarán para formar el cuello⁽³⁶⁾ y por tanto, su diámetro será mayor. La formación del menisco de agua depende de la fuerza eléctrica que se aplica entre la punta y la muestra y no del tiempo que se aplica esta fuerza.

- En la tabla se muestra que: $E_u(\text{Nb}) < E_u(\text{GaAs}) < E_u(\text{InP}) < E_u(\text{Si})$, es decir, es más fácil crear un menisco de agua entre la punta y la muestra en el caso del Nb que en los otros materiales. Ya que el experimento se ha realizado en las mismas condiciones ambientales y eléctricas, la mayor diferencia radica en la naturaleza del sustrato, un factor importante en la formación del menisco de agua. Se analizarán a continuación algunas propiedades relacionadas con la formación del cuello que pueden explicar el comportamiento observado.

Se ha estudiado primero la hidrofiliidad de los sustratos. Para ello se ha depositado una gota de agua y se ha estimado el ángulo de contacto directamente con el ojo. Según la gota formada el material más hidrofílico es el Nb seguido por el Si, el GaAs y el InP. Estos resultados no concuerdan con los valores encontrados del campo eléctrico umbral. Hay que buscar otra propiedad que pueda justificar el orden que aparece en la Figura 3.1.

Todos los materiales estudiados poseen una pequeña capa de óxido nativo que oscila entre 0.5 y 1 nm dependiendo del sustrato. Las constantes dieléctricas de los diferentes óxidos son las siguientes⁽³⁷⁻⁴⁰⁾: $\epsilon(\text{SiO}_2) = 3.9$, $\epsilon(\text{In}_2\text{O}_3) = 8.9$, $\epsilon(\text{Ga}_2\text{O}_3) = 10.2$, $\epsilon(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 42$, es decir, los valores de las constantes dieléctricas presentan un orden inverso al del campo eléctrico umbral. El sistema punta-capa de agua-muestra se puede representar con un modelo de tres condensadores plano paralelos⁽⁴¹⁾. Para calcular el campo eléctrico umbral hay que minimizar la energía total de este sistema para diferentes voltajes y buscar el voltaje a partir del cual se pierde el mínimo. En este modelo se comprueba que cuanto mayor es la constante dieléctrica del material, menor es el campo eléctrico necesario para formar el menisco de agua⁽⁴²⁾. Así, teniendo en cuenta los valores de las constantes de los diferentes óxidos el menor campo umbral correspondería al Nb seguido del GaAs, el InP y por último, el Si, como realmente sucede comparando estos resultados con los de la Figura 3.1. Por tanto, las propiedades dieléctricas de los materiales pueden explicar las diferencias halladas en los valores del campo necesario para crear un menisco de agua en función del sustrato.

3.2.3. Cinética de la oxidación en diferentes materiales

Una vez establecidos los valores del campo umbral se va a estudiar la cinética de oxidación de los distintos materiales. Se va a oxidar a tres voltajes (8, 10 y 12 V) y 9 tiempos de oxidación distintos (0.0003, 0.001, 0.003, 0.01, 0.03, 0.1, 0.3, 1 y 3 s). Cada línea de oxidación se realizará 5 veces para obtener una media estadística de las alturas y anchuras de los óxidos.

En la Figura 3.2 se muestran las imágenes de los óxidos obtenidos en las diferentes superficies estudiadas: silicio (Figura 3.2 (a)), arsenuro de galio (Figura 3.2 (b)), fosfuro de indio (Figura 3.2. (c)) y niobio (Figura 3.2 (d)). El voltaje

empleado en las cuatro imágenes es el mismo (12 V). Cada línea se ha repetido cinco veces en las mismas condiciones.

En la primera línea el tiempo de oxidación aumenta de izquierda a derecha, en la segunda línea aumenta de derecha a izquierda y así sucesivamente. La barra blanca que aparece en la esquina inferior izquierda de cada una de las imágenes representa una escala de 200 nm. Este experimento se ha repetido a otros dos voltajes, 8 y 10 V. Posteriormente se han medido las anchuras y alturas de los óxidos y se han representado para estudiar su comportamiento cinético.

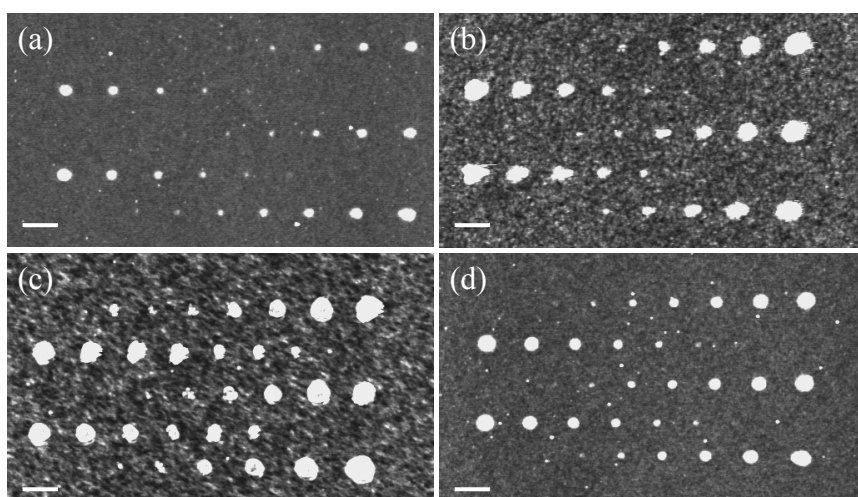


Figura 3.2. Líneas de puntos de óxido en diferentes materiales (a) Si, (b) GaAs, (c) InP, (d) Nb. Las líneas se han realizado a voltaje constante y aplicando 9 tiempos de oxidación distintos. Cada línea se repite 5 veces. La barra blanca representa 200 nm.

En la Figura 3.3 se muestra la dependencia de la altura de los óxidos con el tiempo de oxidación en una escala semilogarítmica para cada uno de los materiales estudiados: Si (Figura 3.3 (a)), GaAs (Figura 3.3 (b)), InP (Figura 3.3 (c)) y Nb (Figura 3.3 (d)). En todas las gráficas se ha empleado la misma escala para poder comparar. Se observa que independientemente del tipo de substrato oxidado se sigue una ley del tipo:

$$h = h_0 + h_1 \log t \quad (3.1)$$

Es decir, la altura presenta una dependencia lineal con el logaritmo del tiempo de oxidación, igual que en el caso del silicio⁽¹¹⁾. En algunos puntos aparecen desviaciones de este comportamiento lineal. En las curvas de las Figuras 3.3 (b) y (c) correspondientes a la oxidación del GaAs y el InP se observa que a tiempos cortos la altura de los óxidos es más alta de la esperada. Esta diferencia se podría explicar teniendo en cuenta que tanto el GaAs como el InP presentan superficies con una rugosidad media superior a 1 nm lo que dificulta la medida de los motivos realizados cuando estos tienen una altura similar a la rugosidad media del sustrato. En la gráfica del Nb (Figura 3.3 (d)) a tiempos largos y a voltajes altos los valores de la altura parecen alcanzar la saturación. Hay que tener en cuenta que la película de Nb tiene un espesor de 10 nm por lo que para voltajes y tiempos de oxidación largos se podría haber consumido el Nb y los óxidos no crecerían más en la dirección vertical.

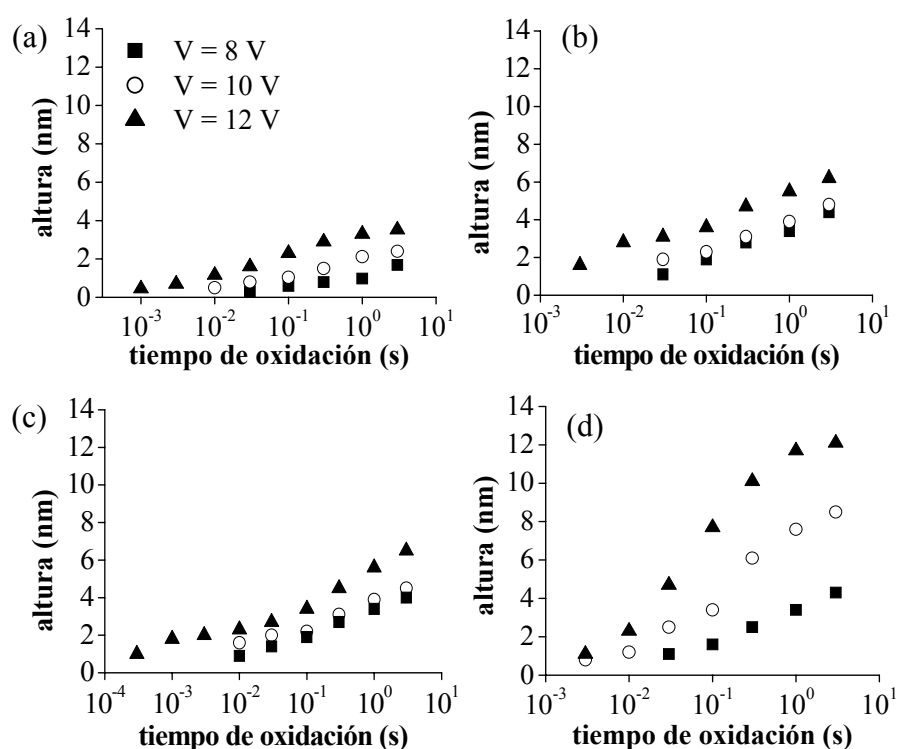


Figura 3.3. Dependencia de la altura de los óxidos con el tiempo de oxidación para los distintos materiales estudiados. (a) Si, (b) GaAs, (c) InP, (d) Nb.

Se han representado también las anchuras de los óxidos en función del tiempo de oxidación. Se ha empleado la misma escala en todas las gráficas. En la Figura 3.4 se muestra que independientemente del tipo de material la tendencia es igual en todos los casos y la anchura de los óxidos tiene un comportamiento lineal con el tiempo de oxidación en una escala semilogarítmica, es decir:

$$w = w_0 + w_1 \log t \quad (3.2)$$

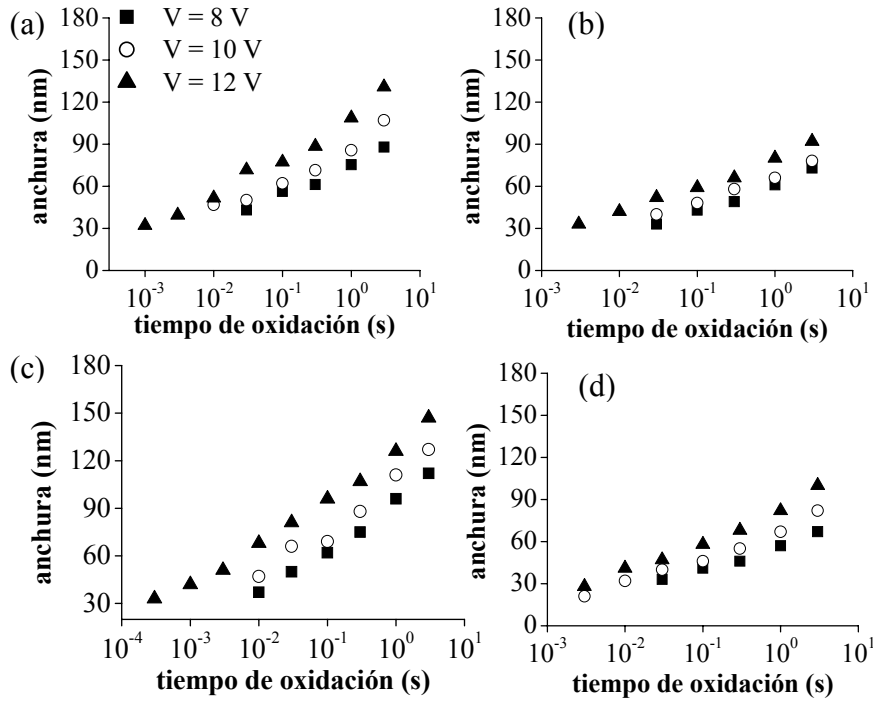


Figura 3.4. Dependencia de la anchura de los óxidos con el tiempo de oxidación para los distintos materiales estudiados. (a) Si, (b) GaAs, (c) InP, (d) Nb.

Por tanto, el tipo de material no afecta a las leyes que rigen el crecimiento del óxido en las direcciones vertical y lateral. Las diferencias relacionadas con el sustrato se encuentran en las distintas velocidades de oxidación observadas y que van a afectar al tamaño lateral y vertical de los óxidos. Estas diferencias se relacionan con los parámetros del ajuste lineal h_0 , h_l , w_0 y w_l (ver ecuaciones 3.1 y 3.2).

En la Figura 3.5 se muestran los valores de estos coeficientes en el ajuste de las gráficas de las Figuras 3.3 y 3.4 a 12 V. Las pendientes h_I y w_I se relacionan con la velocidad de oxidación, es decir, como cambia la anchura o la altura de los óxidos con el tiempo de oxidación. Se observa que los valores más altos de h_I corresponden al Nb seguido del GaAs, el InP y por último el Si. En el caso de w_I el dato más alto es el del InP seguido del Si, el Nb y el GaAs. Este orden se mantiene en el caso de los otros dos voltajes estudiados.

12 V	Si	GaAs	InP	Nb
h_0	3.21	5.43	5.3	11.24
h_I	0.97	1.49	1.32	4.09
w_0	109.68	79.89	126.20	83.65
w_I	27.51	19.1	28.26	22.78

Figura 3.5. Parámetros de ajuste de las gráficas de la altura y la anchura de los óxidos con el tiempo de oxidación según las ecuaciones (3.1) y (3.2)

Para intentar explicar los valores de las pendientes se ha recurrido al modelo cinético propuesto por Dubois y Bubendorff ya comentado en capítulos anteriores⁽⁴³⁾. En este modelo se tiene en cuenta la región de carga espacial que se crea dentro del óxido en las primeras etapas de la oxidación y que va a influir en el transporte de los oxianiones hasta la interfase óxido/metal⁽⁴⁴⁾. Dubois y Bubendorff tienen en cuenta que la región de carga espacial crea un campo eléctrico que se opone al aplicado disminuyendo el campo eléctrico efectivo:

$$E_{eff} = E_0 - \frac{qN}{\varepsilon} \frac{h - h_0}{h} \quad (3.3)$$

Siendo E_{eff} el campo efectivo, E_0 el campo aplicado, q la carga del electrón, N la densidad de carga espacial, ε la constante dieléctrica del óxido, h la altura del óxido y h_0 la distancia medida desde la interfase óxido/metal donde se encuentra confinada la carga espacial. Para calcular la variación de la altura de los óxidos con el tiempo de oxidación Dubois y Bubendorff parten de la ecuación propuesta por Cabrera y Mott⁽⁴⁵⁾:

$$\frac{dh}{dt} = u_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \sinh\left(\frac{qa\xi}{kT}\right) \quad (3.4)$$

Donde W es una barrera de difusión que los iones tienen que superar para llegar a la siguiente posición intersticial situada a una distancia $2a$ y ξ es el campo eléctrico. Si se tiene en cuenta la región de carga espacial al calcular el campo eléctrico se puede integrar la ecuación 3.4 y se llega a la siguiente expresión para calcular las alturas de los óxidos⁽⁴³⁾.

$$h = h_b \left(\frac{t}{t_0} \right)^{1/(\delta+1)} \quad (3.5)$$

Donde h_b es una constante que depende de la densidad de centros de recombinación dentro del óxido, t_0 es una constante temporal que depende del voltaje aplicado y δ es un parámetro adimensional que varía de un sustrato a otro.

Se han ajustado los datos de las gráficas de la Figura 3.3 a esta ley cinética y se han obtenido los siguientes valores del parámetro δ :

$$\delta(\text{Si}) = 3$$

$$\delta(\text{GaAs}) = 2-4$$

$$\delta(\text{InP}) = 3-4$$

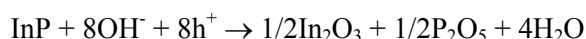
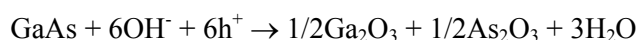
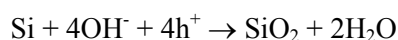
$$\delta(\text{Nb}) = 2$$

Como este modelo tiene en cuenta la región de carga especial y δ varía de un sustrato a otro, la carga especial también será distinta en función del material. Como ya se ha comentado en capítulos anteriores la carga especial va a producir un campo eléctrico de signo opuesto al campo aplicado por lo que el campo efectivo, y por tanto, la velocidad de oxidación van a disminuir. Además, las cargas atrapadas dentro del óxido van a actuar como centros de recombinación reaccionando con los iones OH^- que participan en la oxidación⁽⁴⁴⁾. Los valores de δ obtenidos implican una velocidad de reacción mayor en la dirección vertical para el Nb, mientras que el crecimiento será menor en el resto de los materiales debido a una mayor presencia de carga acumulada en el óxido. Además, si el óxido crece más en la dirección vertical puede existir menor difusión lateral, por lo que los óxidos más altos serán también menos anchos como se observa en las Figuras 3.3 y 3.4, donde los materiales que presentan un crecimiento más rápido en alturas tienen anchuras menores (Nb y GaAs).

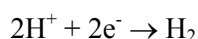
Sin embargo, además de la carga espacial, la difusión de iones a través del óxido va a influenciar la velocidad de oxidación en el eje vertical. En el caso del silicio no hay difusión de Si, son los iones OH^- los que llegan a la intercara Si/SiO₂ donde tiene lugar la reacción⁽⁴⁶⁾. Cuanto mayor sea la zona que tienen que atravesar

los aniones, mayor será la posibilidad de que queden atrapados en los centros de carga espacial por lo que la velocidad de reacción será menor. De esta manera se podría explicar por qué la velocidad de oxidación del silicio es más baja que para los otros materiales (Figura 3.5). En el caso del GaAs, el InP o el Nb hay difusión tanto de aniones como de cationes por lo que además de en la intercara metal/óxido, puede haber reacción dentro del óxido y la velocidad de crecimiento aumentará.

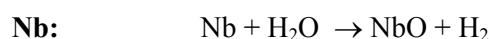
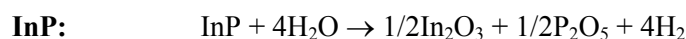
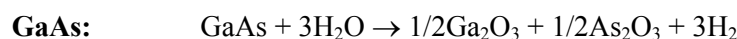
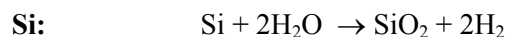
Las reacciones que tienen lugar en el sistema punta-agua-muestra son reacciones de oxidación-reducción, donde la punta sería el cátodo, la muestra el ánodo y el menisco de agua la celda electroquímica. Se sugieren la siguientes semirreacciones en el ánodo para los materiales estudiados^(6,47):



En el cátodo tendría lugar la reducción del H^+ a H_2 , es decir:



Donde el número de electrones intercambiados dependería del material. Así en el caso del Si se perderían 4 electrones, en el GaAs 6 electrones, en el InP 8 electrones y en el Nb 2 electrones. Si se suman ambas reacciones se obtienen las siguientes reacciones globales eléctricamente neutras:



En el caso del Si hay estudios espectroscópicos que demuestran que el producto de la reacción es el SiO_2 ⁽⁴⁸⁾. Sin embargo, para el resto de los materiales no está tan claro. Para el Nb existen tres posibles óxidos finales: NbO, NbO₂ y Nb₂O₅. Para saber cual de ellos es el producto final de la reacción se ha

considerado que el óxido crece tanto por arriba como por debajo de la superficie del metal. La película de Nb depositada por sputtering tiene un espesor $d = 10$ nm por lo que sería posible que el Nb se consumiera completamente en la zona donde tiene lugar la reacción de oxidación local. En la Figura 4.3 (d) se observa en la curva obtenida a 12 V que la altura de los óxidos de Nb satura y tiende hacia una línea recta a partir de 1 s, lo que podría indicar que el Nb ha reaccionado completamente y se han consumido los 10 nm depositados, es decir, la altura estaría limitada por el espesor de la película de óxido d . Siguiendo la hipótesis que ya plantearon Dagata y colaboradores a la hora de determinar la naturaleza de los óxidos formados en la oxidación local de Ti⁽⁴⁹⁾, la relación altura/espesor del óxido de Nb sería: h/d , siendo h la altura del óxido a 3 s (12 nm) y d el espesor de la película de Nb (10 nm), es decir experimentalmente $h/d = 12/10 = 1.2$. Dagata y colaboradores proponen que el volumen del óxido se puede calcular como $v_{ox} = 1/2\pi r^2 h$, siendo r el radio del óxido en la intercara óxido/metal. El volumen del metal se puede expresar como $v_m = \pi r^2 d$. La proporción del volumen de metal consumido en relación al volumen de óxido formado se calcula como:

$$\frac{v_{ox} - v_m}{v_m} = \frac{1/2\pi r^2 h}{\pi r^2 d} \quad (3.6)$$

$$\frac{v_{ox}}{v_m} - 1 = \frac{1}{2} \frac{h}{d} \quad (3.7)$$

$$v^* - 1 = \frac{1}{2} \frac{h}{d} \quad (3.8)$$

$$\frac{h}{d} = 2(v^* - 1) \quad (3.9)$$

Siendo v^* la relación del volumen molar óxido/metal. A continuación se calcula la relación h/d para los distintos óxidos de Nb. La relación del volumen molar del óxido de estos óxidos es la siguiente⁽³⁷⁾:

$$\begin{aligned} v^* (\text{NbO}) &= 1.37 \\ v^* (\text{NbO}_2) &= 1.95 \\ v^* (\text{Nb}_2\text{O}_5) &= 2.74 \end{aligned}$$

Empleando la expresión 4.4 se obtiene la relación h/d para los distintos óxidos de Nb:

$$h/d (\text{NbO}) = 0.74$$

$$h/d (\text{NbO}_2) = 1.9$$

$$h/d (\text{Nb}_2\text{O}_5) = 3.48$$

Se comparan estos valores con el dato experimental obtenido a partir del espesor depositado de Nb (10 nm) y de la altura del óxido a 12 V y 3 s (12 nm) que da una densidad $h/d = 1.2$. El valor calculado que más se acerca es el del NbO ($h/d = 0.74$) aunque existe una diferencia bastante grande con el dato experimental. El resultado de la oxidación local de Nb podría producir una mezcla de óxidos de Nb, ya que la relación h/d del NbO₂ también se acerca al valor experimental ($h/d = 1.9$). Gray estudió el producto de la oxidación anódica de niobio mediante espectroscopía de dispersión iónica (ISS, *ion scattering spectroscopy*)⁽⁵⁰⁾. Observó que en la interfase óxido/metal se formaba una pequeña capa (<8 nm) seguida de unas pocas monocapas de NbO y a continuación el óxido mayoritario Nb₂O₅. Aunque sus experimentos se realizaron sobre capas de óxido mucho mayores que las que aquí se tratan los resultados podrían ser extrapolados. Ya que el espesor del óxido local obtenido en estos experimentos es del orden de los 10 nm se podría concluir que el producto mayoritario de la reacción local anódica es el NbO pudiendo existir también mezcla de los otros óxidos del Nb, el NbO₂ y el Nb₂O₅.

Tampoco está claro el resultado de la reacción de oxidación de los compuestos binarios InP y GaAs. Algunos autores han confirmado que se forman óxidos de los dos elementos que forman el compuesto aunque en diferentes concentraciones^(6,51-52). Análisis realizados por Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) confirmaron que la mezcla de Ga₂O₃ y As₂O₃ está relación 1.5:1, es decir, el óxido formado es rico en Ga₂O₃⁽⁶⁾. Esta proporción puede explicarse ya que el As₂O₃ es un óxido volátil y además, en presencia de GaAs reacciona para producir Ga₂O₃ y trazas de As en la interfase GaAs/óxidos.

Los óxidos de InP han sido estudiados mediante diferentes tipos de espectroscopía (Auger, XPS y Raman)⁽⁵¹⁾. Los espectros muestran que en la oxidación de InP se generan óxidos de los dos elementos, In₂O₃ y P₂O₅ y que la relación In₂O₃ : P₂O₅ depende de la difusión del In y del P. Se piensa que en la interfase la relación es 1:1, mientras que dentro del óxido varía en función de las condiciones de oxidación.

A lo largo de este apartado se ha visto que la oxidación local es un proceso regido por leyes cinéticas generales e independientes del material, aunque las propiedades físicas y químicas del sustrato van a influir en el tamaño final de los óxidos. Asimismo se han planteado las reacciones químicas que podrían tener lugar en la oxidación de los diferentes materiales teniendo en cuenta que en el caso de los materiales binarios no está claro cual es el producto final de la reacción.

3.3. Resumen

En este capítulo se ha estudiado la cinética de oxidación local de diferentes superficies conductoras y semiconductoras: Si, GaAs, InP y Nb. A continuación se presentan los puntos más relevantes:

- El campo umbral necesario para formar un menisco de agua varía de un material a otro dependiendo de las propiedades dieléctricas del sustrato. La medida de los voltajes umbrales a diferentes tiempos de oxidación muestra que el tiempo de aplicación del pulso no afecta al valor del campo umbral. La formación del menisco de agua depende de la fuerza eléctrica que se aplica entre la punta y la muestra y no del tiempo que se aplica esta fuerza⁽³⁶⁾.
- Los experimentos muestran que cuanto mayor es la constante dieléctrica del material, menor es el campo necesario para crear el cuello. Si se modeliza el sistema punta-capa de agua-muestra como tres condensadores plano-paralelos se comprueba que el voltaje umbral decrece a medida que aumenta la constante dieléctrica del material, de acuerdo con los resultados experimentales⁽⁴²⁾.
- Se ha comprobado que las leyes que rigen la cinética de oxidación local en aire son generales. Tanto la altura como la anchura de los óxidos varían linealmente con el logaritmo del tiempo de oxidación de la forma: $h = h_0 + \log t$; $w = w_0 + \log t$, lo que concuerda con experimentos realizados por otros autores.
- Experimentalmente se ha mostrado que la velocidad de oxidación varía con el sustrato. Para explicar las diferencias entre los diferentes sustratos se ha recurrido a un modelo cinético que tiene en cuenta la región de carga espacial que se forma en el óxido en las primeras etapas de la oxidación⁽⁴³⁾. Ajustando los datos experimentales con este modelo se comprueba que la región de carga espacial varía de un material a otro, lo que va a influir en el tamaño final de los óxidos. Asimismo la diferente difusión de aniones y cationes a través del óxido dependiendo del material influye también en las velocidades de oxidación que se han hallado experimentalmente.
- Se han planteado ecuaciones de oxidación-reducción para los sustratos estudiados. Aunque el producto de la reacción no está claro en algunos casos y serían necesarios análisis espectroscópicos para determinar la verdadera naturaleza de los óxidos, se ha propuesto la formación de SiO_2 para el Si, NbO para el Nb, mientras que en el caso del GaAs y el InP se forma una mezcla de óxidos en diferentes proporciones: $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$ y $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$.
- En general se puede concluir que aunque las propiedades físicas de un sustrato no cambian el mecanismo de la oxidación en aire, pueden explicar las diferencias encontradas en los parámetros cinéticos que controlan el tamaño final de los óxidos.

3.4. Bibliografía

- 1 R. Klauser, I.H. Hong, H.J. Su, T.T. Chen, S. Gwo, S.C. Wang, T.J. Chuang, V.A. Gritsenko, *Oxidation states in scanning-probe-induced Si_3N_4 to SiO_x conversion studied by scanning photoemission microscopy*, Appl. Phys. Lett. 79, 3143 (2001)
- 2 F.S.S. Chien, Y.C. Chou, T.T. Chen, W.F. Hsieh, T.S. Chao, S. Gwo, *Nano-oxidation of silicon nitride films with an atomic force microscope: Chemical mapping, kinetics and applications*, J. Appl. Phys. 89, 2465 (2001)
- 3 T. Yasuda, S. Yamasaki, S. Gwo, *Nanoscale selective-area epitaxial growth of Si using an ultrathin $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ mask patterned by an atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 77, 3917 (2000)
- 4 Y. Okada, S. Amano, M. Kawabe, J.S. Harris Jr., *Basic mechanism of an atomic force microscope tip-induced nano-oxidation process of GaAs*, J. Appl. Phys. 83, 7998 (1998)
- 5 Y. Okada, S. Amano, M. Kawabe, B.N. Shimbo, J.S. Harris Jr., *Nanoscale oxidation of GaAs-based semiconductors using atomic force microscope*, J. Appl. Phys. 83, 1844 (1998)
- 6 Y. Okada, Y. Iuchi, M. Kawabe, J.S. Harris Jr., *Basic properties of GaAs oxide generated by scanning probe microscope tip-induced nano-oxidation process*, J. Appl. Phys. 88, 1136 (2000)
- 7 Y. Matsuzaki, A. Yamada, M. Konagai, *Improvement of nanoscale patterning of heavily doped p-type GaAs by atomic force microscope (AFM)-based surface oxidation process*, J. Crystal Growth 209, 509 (2000)
- 8 T. Teuschler, K. Mahr, S. Miyazaki, M. Hundhausen, L. Ley, *Nanometer-scale field-induced oxidation of Si(111) by a conducting-probe scanning force microscope: Doping dependence and kinetics*, Appl. Phys. Lett. 67, 3144 (1995)
- 9 D. Stiévenard, P.A. Fontaine, E. Dubois, *Nanooxidation using a scanning probe microscope : An analytical model based on field induced oxidation*, Appl. Phys. Lett. 70, 327 (1997)
- 10 P. Avouris, T. Hertel, R. Martel, *Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon : Kinetics, mechanism and nanofabrication*, Appl. Phys. Lett. 71, 285 (1997)
- 11 M. Calleja, R. García, *Nano-oxidation of silicon surfaces by noncontact atomic-force microscopy: Size dependence on voltage and pulse duration*, Appl. Phys. Lett. 76, 3427 (2000)
- 12 R. Held, S. Lüscher, T. Heinzel, K. Ensslin, W. Wegscheider, *Fabricating tunable semiconductor devices with an atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 75, 1134 (1999)
- 13 H.W. Schumacher, U.F. Keyser, U. Zeitler, R.J. Haug, K. Eberl, *Nanomachining of mesoscopic electronic devices using an atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 75, 1107 (1999)

- 14 R. Held, T. Vancura, T. Heinzel, K. Ensslin, M. Holland, W. Wegscheider, *In-plane gates and nanostructures fabricated by direct oxidation of semiconductor heterostructures with an atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 73, 262 (1998)
- 15 U.F. Keyser, H.W. Wegscheider, U. Zeitler, R.J. Haug, K. Eberl, *Fabrication of a single-electron transistor by current-controlled local oxidation of a two-dimensional electron system*, Appl. Phys. Lett. 76, 457 (2000)
- 16 S. Lüscher, A. Fuhrer, R. Held, T. Heinzel, K. Ensslin, W. Wegscheider, *In-plane gate single-electron transistor in Ga[Al]As fabricated by scanning probe lithography*, Appl. Phys. Lett. 75, 2452 (1999)
- 17 J. Shirakashi, M. Ishii, K. Matsumoto, N. Miura, M. Konagai, *Surface modification of niobium (Nb) by atomic force microscope (AFM) nano-oxidation process*, Jpn. J. Appl. Phys. 35, L1524 (1996)
- 18 C. Huh, S.J. Park, *Atomic force microscope tip-induced anodization of titanium for nanofabrication of oxide patterns*, J. Vac. Sci. Technol. B 18, 55 (2000)
- 19 S. Lemesenko, S. Gavrilov, V. Shevyakov, V. Roschin, R. Soloomatenko, *Investigation of tip-induced ultrathin Ti film oxidation kinetics*, Nanotechnology 12, 273 (2001)
- 20 K. Unal, B.O. Aronsson, Y. Mugnier, P. Descouts, *Nano-oxidation of titanium films with large atomically flat surfaces by means of voltage-modulated scanning probe microscopy*, Surf. Interface Anal. 34, 490 (2002)
- 21 R.J.M. Vullers, M. Ahlskog, M. Cannaeerts, C. Van Haesendonck, *Field induced local oxidation of Ti and Ti/Au structures by an atomic force microscope with diamond coated tips*, J. Vac. Sci. Technol. B 17, 2417 (1999)
- 22 J. Shirakashi, K. Matsumoto, N. Miura, M. Konagai, *Single-electron transistors (SETs) with Nb/Nb oxide system fabricated by atomic force microscope (AFM) nano-oxidation process*, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L1257 (1997)
- 23 B. Irmer, M. Kehrle, H. Lorenz, J.P. Kotthaus, *Fabrication of Ti/TiO_x barriers by tapping mode atomic force microscopy induced local oxidation*, Appl. Phys. Lett. 71, 1733 (1997)
- 24 K. Matsumoto, M. Ishii, K. Segawa, Y. Oka, B.J. Vartanian, J.S. Harris, *Room temperature operation of a single electron transistor made by the scanning tunneling microscope nanooxidation process for the TiO_x/Ti system*, Appl. Phys. Lett. 68, 34 (1996)
- 25 Y. Gotoh, K. Matsumoto, V. Bubanja, F. Vazquez, T. Maeda, J.S. Harris, *Experimental and simulated results of room temperature single electron transistor formed by atomic force microscopy nano-oxidation process*, Jpn. J. Appl. Phys. 39, 2334 (2000)

- 26 A. Boisen, K. Birkelund, O. Hansen, F. Grey, *Fabrication of submicron suspended structures by laser and atomic force microscopy lithography on aluminum combined with reactive ion etching*, J. Vac. Sci. Technol. B 16, 2977 (1998)
- 27 G. Abadal, A. Boisen, Z.J. Davis, O. Hansen, F. Grey, *Combined laser and atomic force microscope lithography on aluminum : Mask fabrication for nanoelectrochemical systems*, Appl. Phys. Lett. 74, 3206 (1999)
- 28 S. Sasa, T. Ikeda, M. Akahori, A. Kajiuchi, M. Inoue, *Novel nanofabrication process for InAs/AlGaSb heterostructures utilizing atomic force microscope oxidation*, Jpn. J. Appl. Phys. 38, 1064 (1998)
- 29 L. Pellegrino, I. Pallechi, D. Marré, E. Bellingeri, A.S. Siri, *Fabrication of submicron-scale SrTiO_{3-δ} devices by an atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 81, 3849 (2002)
- 30 T. Kondo, M. Yanagisawa, L. Jiang, D.A. Tryk, A. Fujishima, *Nanolithographic modification of diamond*, Diamond and related materials 11, 1788 (2002)
- 31 R. Kostecki, F. McLarnon, *Nanometer-scale electrochemical lithography on the spinel oxide LiMn₂O₄*, Appl. Phys. Lett. 76, 2535 (2000)
- 32 R. García and A. San Paulo, *Dynamics of a vibrating tip near or in intermittent contact with a surface*, Phys. Rev. B 61, R13381 (2000)
- 33 Nanosensors, Alemania
- 34 Las muestras de Nb fueron crecidas por la Dra. Elena Navarro en la Universidad Complutense de Madrid en el laboratorio del Prof. José Luis Vicent.
- 35 R. García, M. Calleja and H. Rohrer, *Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy: Field-induced formation of nanometer-size water bridges*, J. Appl. Phys. 86, 1898 (1999)
- 36 S. Gómez-Moñivas, J.J. Saenz, M. Calleja, R. García, *Field induced formation of nanometer size water bridges*, Phys. Rev. Lett. 91, 056101-1 (2003)
- 37 *Handbook of Chemistry and Physics*, 69th edition, CRC Press, Inc. (1988)
- 38 M. Passlack, N.E.J. Hunt, E.F. Schubert, G.J. Zydzik, M. Hong, J.P. Mannaerts, R.L. Opila, R.J. Fischer, *Dielectric properties of electron-beam deposited Ga₂O₃ films*, Appl. Phys. Lett. 64, 2715 (1994)
- 39 *Properties of indium phosphide*, INSPEC, London and New York (1991)
- 40 *Physics and chemistry of III-V compound semiconductor interfaces*, Plenum Press (N. York and London) (1985)
- 41 P. Lorrain and D.R. Corson, *Electromagnetic fields and waves*, W.H. Freeman and Co. (1972)
- 42 A. García-Martín, comunicación privada
- 43 E. Dubois, J.L. Bubendorff, *Kinetics of scanned probe oxidation: Space-charge limited growth*, J. Appl. Phys. 87, 8148 (2000)

- 44 J.A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh, H. Yokoyama, *Understanding scanned probe oxidation of silicon*, Appl. Phys. Lett. 73, 271 (1998)
- 45 N. Cabrera, N.F. Mott, *Theory of the oxidation of metals*, Rep. Prog. Phys. 12, 163 (1948)
- 46 A.E. Gordon, R.T. Fayfield, D.D. Litfin, T.K. Higman, *Mechanism of surface anodization produced by scanning probe microscopes*, J. Vac. Sci. Technol. B 13, 2805 (1995)
- 47 J.A. Dagata, F. Pérez-Murano, G. Abadal, K. Morimoto, T. Inoue, J. Itoh, H. Yokoyama, *Predictive model for scanned probe oxidation kinetics*, Appl. Phys. Lett. 76, 2710 (2000)
- 48 M. Lazzarino, S. Jun, B. Ressel, K.C. Prince, P. Pingue, C. Ascoli, *Atomic force microscope anodic oxidation studied by spectroscopic microscopy*, Appl. Phys. Lett. 81, 2842 (2002)
- 49 J.A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh, K. Matsumoto, H. Yokoyama, *Role of space charge in scanned probe oxidation*, J. Appl. Phys. 84, 6891 (1998)
- 50 K.E. Gray, *ISS depth profile analysis of anodized niobium*, Appl. Phys. Lett. 27, 462 (1975)
- 51 C.W. Wilmsen, *Chemical composition and formation of thermal and anodic oxide/III-V compound semiconductor*, J. Vac. Sci. Technol. 19, 279 (1981)
- 52 C.W. Fischer, J.D. Canaday, *Cation and anion transport numbers in anodic GaAs oxides*, J. Electrochem. Soc. 130, 1740 (1983)

Capítulo 4

Resolución del método de oxidación local

Se ha demostrado en diferentes ocasiones que la oxidación local permite realizar motivos de dimensiones cercanas a los 10 nm. En este capítulo se estudiará el límite de resolución que se puede alcanzar con esta técnica de litografía con las herramientas actuales. Se van a fabricar matrices con diferentes periodicidades para investigar cual es la separación mínima que se puede obtener y se analizará la influencia de la forma de la punta en la determinación del tamaño lateral de las marcas de óxido.

4.1. Introducción

Algunos de los dispositivos nanométricos que se han fabricado con el método de oxidación local tales como transistores de efecto campo⁽¹⁾ y de un solo electrón⁽²⁾, hilos cuánticos⁽³⁾, memorias de alta densidad⁽⁴⁻⁵⁾ o uniones Josephson⁽⁶⁾ necesitan la fabricación de motivos de un tamaño en torno a los 10 nm.

En el Laboratorio de Fuerzas y Túnel se midió la anchura de los óxidos una matriz de miles de puntos con una periodicidad de 40 nm⁽³⁾. Su anchura a mitad de altura era de unos 5-15 nm. Cooper y colaboradores emplearon nanotubos de carbono para generar óxidos con una periodicidad de unos 20 nm, por lo que se esperaba un tamaño inferior a los 20 nm⁽⁵⁾. Empleando también nanotubos de carbono se fabricaron dos líneas paralelas en una superficie de Ti. Su anchura a mitad de altura era de unos 7 nm⁽⁷⁾. Estos resultados parecen demostrar que el AFM es capaz de fabricar con relativa facilidad estructuras con anchuras en torno a los 10 nm.

En general, el tamaño lateral de los óxidos producidos con el AFM se define teniendo en cuenta la convolución de la punta. La anchura de los motivos se mide a mitad de la altura (*Full Width at Half Maximum, FWHM*). Los valores obtenidos no provienen por tanto, de una reconstrucción de la imagen original sino que se trata de una aproximación que tiene en cuenta el tamaño finito de la punta.

En este capítulo se va a estudiar la influencia que tiene la forma de la punta con la que se adquieren las imágenes en la anchura de los óxidos fabricados. Una vez determinada, se explorarán los límites de la resolución lateral del método de oxidación local en aire.

4.1.1. Descripción experimental.

Los experimentos descritos en este capítulo se han realizado en condiciones ambientales con modulación de amplitud en el modo de no-contacto. Para saber que se está operando en este modo de trabajo se toman de forma simultánea curvas de amplitud y deflexión frente a movimiento del piezo en el eje z ⁽⁴⁾. De esta manera se puede determinar la distancia entre la punta y la muestra mientras se está realizando el experimento así como la rama de trabajo del microscopio. Se eligen siempre amplitudes de trabajo pertenecientes a la rama de alta amplitud, lo que implica la presencia mayoritaria de fuerzas atractivas y ausencia de contacto⁽⁸⁾.

Los experimentos se han realizado en aire, a humedades relativas entre el 30 y el 40%. Se han utilizado puntas de silicio dopado tipo n^+ con una resistividad entre 0.01 y 0.025 Ω cm. Su constante de fuerza es de unos 40 N/m y su frecuencia de resonancia de unos 300 kHz⁽⁹⁾. La amplitud de oscilación es de 6 nm y la

distancia punta y muestra está entre 4 y 5 nm. Las muestras utilizadas son de silicio (100) dopado tipo p con una resistividad de 15 Ω cm. Como ya se comentó en el capítulo 3 sobre ellas se han realizado unos localizadores mediante litografía óptica. Se trata de una serie de rectángulos de óxido de silicio de 100 μm x 100 μm en los que se han abierto dos ventanas de 25 μm x 25 μm . Los óxidos se dispondrán dentro de estas ventanas. De esta manera se podrán volver a tomar imágenes con puntas diferentes después de realizar la litografía ya que siempre va a ser posible localizarlos.

4.2. Estudio de la forma de los óxidos: Influencia de la punta.

Para conocer el tamaño real de los óxidos fabricados con el AFM se van a realizar una serie de líneas aisladas en un sustrato de silicio. Se ha decidido realizar líneas en lugar de puntos ya que como las líneas están formadas por una secuencia de puntos de óxido, el resultado será más general. Además, las líneas son más representativas del tipo de estructuras que se necesitan en la fabricación de dispositivos.

Para optimizar la relación altura-anchura de los óxidos se han aplicado pulsos de voltaje elevados y tiempos cortos⁽¹⁰⁾. Los voltajes de oscilación están entre 24 y 29 V y los tiempos de oxidación entre 50 y 100 μs . Cada línea se ha fabricado mediante una sucesión de puntos de óxido superpuestos. La separación entre puntos de óxido es de 3.5 nm. El protocolo de fabricación de una línea es el siguiente: Se aplica un pulso de voltaje con unas características determinadas para generar un óxido. Se desplaza la punta lateralmente 3.5 nm. Se aplica un pulso con las mismas características que el anterior. Se vuelve a desplazar la punta. El procedimiento se repite hasta conseguir una línea de la longitud deseada. En este caso las líneas tienen una longitud de 200 nm. Como ya se señaló en otros capítulos cuando se aplica el pulso de voltaje el sistema de retroalimentación permanece desconectado.

Una vez realizada la litografía se adquieren imágenes con puntas diferentes a la empleada en la oxidación. Estas puntas han sido previamente calibradas con una muestra de partículas de oro coloidales de diámetro conocido igual a 8 nm⁽¹¹⁾. Los radios de las puntas oscilan entre los 12 y los 25 nm. Para minimizar el error en la medida de la anchura, cada línea de óxido se visualiza individualmente en imágenes de 150 nm y 512 puntos. Esto implica un tamaño de píxel de 0.3 nm. Se obtienen una serie de secciones transversales de las líneas a través de estas imágenes para poder medir su altura y su anchura.

En la Figura 4.1 (a) se muestra una línea de óxido local de 200 nm de longitud realizada a 24.7 V y 80 μs . La línea está formada por una sucesión de 57 puntos de óxido. En general la línea es homogénea aunque presenta algunas

pequeñas variaciones en la anchura. Esto puede ser debido a pequeños cambios en la distancia punta-muestra o a la rugosidad de la superficie de silicio.

En las Figuras 4.1 (b) y 4.1 (c) se han trazado las secciones transversales a través de las líneas discontinuas indicadas en la Figura 4.1 (a). Las secciones revelan óxidos con forma de trapecio, con una base más ancha y una parte superior plana. Estos datos provienen directamente de las imágenes de AFM, no se ha considerado la influencia de la punta en la forma y tamaño de los óxidos. Para poder conocer si estos rasgos son comunes a otras estructuras realizadas en condiciones similares se han fabricado líneas de la misma longitud y en condiciones eléctricas similares (pulsos entre 24 y 29 V y tiempos de oxidación entre 50 y 100 μ s).

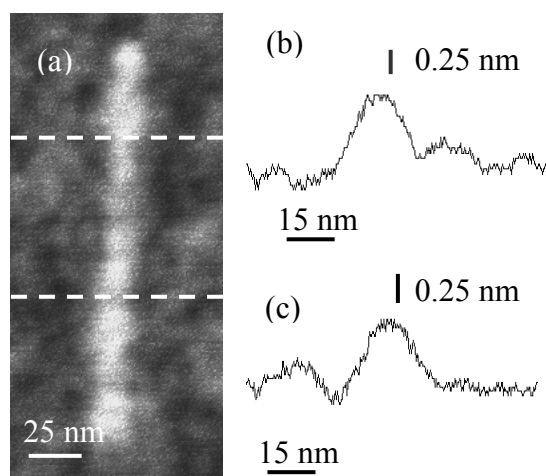


Figura 4.1. Imagen de una línea aislada de óxido de silicio. (b)-(c) Sección transversal a lo largo de las líneas de puntos que aparecen en (a)

Las líneas se han visualizado con puntas diferentes para poder descartar la influencia de la geometría de una misma punta. En todos los casos las secciones transversales han revelado estructuras trapezoidales con las siguientes dimensiones:

- Anchura en la base: 20-26 nm
- Anchura en la parte superior: 7-10 nm
- Pendiente de la línea (altura/anchura): 0.05-0.15

Ya que líneas diferentes medidas con puntas distintas ofrecen secciones transversales similares la pregunta que surge es si la geometría obtenida a partir de las imágenes de AFM es real o bien si hay que tener en cuenta la convolución de la punta. Para resolver esta cuestión se van a comparar las pendientes de las líneas de óxido fabricadas con la pendiente de un objeto de geometría conocida.

En la Figura 4.2 (a) se muestra una imagen de una isla de sexitiofeno (T6). El T6 es una molécula orgánica que en determinadas condiciones de crecimiento forma islas como la que se observa en la citada figura⁽¹²⁾. Su altura es de unos 2.6 nm. Estas islas presentan paredes verticales con una variación lateral de unos 0.5 nm, es decir, se puede considerar que son verticales en comparación con su tamaño lateral que suele ser del orden de cientos de nanómetros. En las inmediaciones de este objeto de dimensiones conocidas se realiza una litografía de oxidación local de una altura similar a la de la isla para poder comparar las dimensiones laterales.

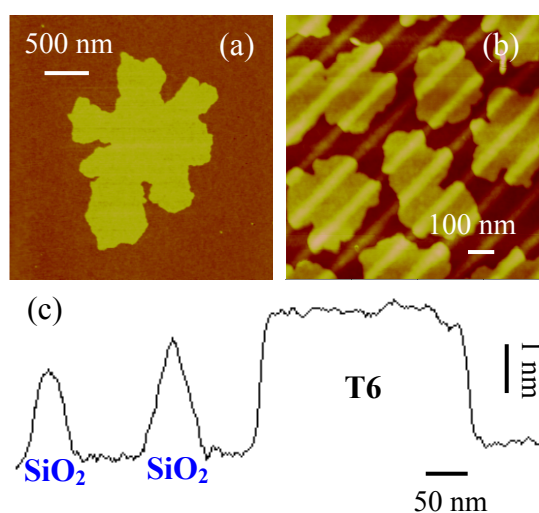


Figura 4.2. (a) Imagen de una isla de sexitiofeno (T6). (b) Líneas de óxido de silicio e islas de T6. (c) Sección transversal a lo largo de dos líneas de óxido y una isla de T6.

En la Figura 4.2 (b) se observa una imagen de varias islas de T6 situadas sobre una matriz de líneas de óxido de silicio. Si se generan líneas de óxido en las cercanías de estas islas y se traza un perfil lateral se obtiene una imagen como la presentada en la Figura 4.2 (c). En la imagen se aprecia que los óxidos tienen una altura similar a la de la isla de T6. A continuación se comparan las dimensiones de ambos objetos.

A partir de la sección transversal de la Figura 4.2 (c) se miden las alturas y las anchuras de las dos líneas de óxido y de la isla de T6 para determinar las pendientes. Se obtienen los siguientes valores:

- Pendiente de la isla de T6: 0.23
- Pendiente de los puntos de óxido: 0.05-0.15

Se observa que los valores de las pendientes de los óxidos se encuentran dentro del rango ya observado para otras líneas; hay que determinar si son reales o no.

Las moléculas de T6 forman islas de paredes verticales mientras que en el perfil de la Figura 4.2 (c) se ha medido una pendiente de 0.23. Esta diferencia se debe al tamaño de la punta; en lugar de observar una isla de paredes verticales se mide un perfil determinado por la forma de la punta⁽¹²⁾.

En el caso de las líneas de óxido las pendientes medidas son mucho menores que la de la isla de T6 (0.05-0.15 frente a 0.23). Ya que las alturas de los dos objetos son parecidas (2-2.5 nm), si los motivos de óxido tuvieran también paredes verticales se obtendría un valor de las pendientes similar al que se ha encontrado para la isla de T6. Sin embargo no sucede así, por lo que la inclinación de las paredes de las líneas de óxido que se muestra en el perfil de la Figura 4.2 (c) no se puede achacar a efectos de la geometría de la punta sino que parece ser real. El hecho de que en la imagen de AFM las pendientes observadas sean menores que las de la isla permite concluir que las imágenes de AFM reproducen de forma fiable la forma y tamaño real de los óxidos, es decir, la oxidación local produce estructuras con forma trapezoidal, con una base más ancha y una parte superior plana⁽¹³⁾.

Esta observación se sustenta también en los distintos valores de las pendientes obtenidas; los óxidos no presentan siempre la misma pendiente, aunque mantienen la forma trapezoidal. Esta geometría es consistente con la imagen de microscopía electrónica de óxidos de AFM realizados en el modo de contacto por Morimoto y colaboradores⁽¹⁴⁻¹⁵⁾. En este caso se emplearon tiempos de oxidación dos órdenes de magnitud superiores a los utilizados en los descritos en este apartado. Sin embargo, a partir de las imágenes del microscopio electrónico se puede deducir una pendiente de 0.07 para un óxido de 3.9 nm de altura y 225 nm de anchura⁽¹⁵⁾. Este valor se encuentra dentro del intervalo determinado a partir de las imágenes de AFM de los óxidos medidos en este experimento.

En la Figura 4.3 se reproduce el perfil transversal de una línea de óxido así como un esquema representativo de su tamaño y forma. Los óxidos realizados con el AFM son trapecios, es decir, son más anchos en la base que en la parte superior.

Los ángulos que forman las paredes verticales del óxido con la superficie se obtienen a partir de las pendientes y oscilan entre los 3° y los 8° . El hecho de que los óxidos presenten esta geometría implica que las anchuras de los mismos debe ser medida en la base y no a media altura, ya que la punta no modifica el tamaño real de los mismos. Impone también un límite a la anchura mínima que se puede obtener oxidando en aire con los recursos actuales. Así, si se quisiera fabricar un óxido de 1 nm de altura la anchura menor que se podría obtener sería de unos 14 nm, teniendo en cuenta los valores de las pendientes obtenidas hasta ahora.

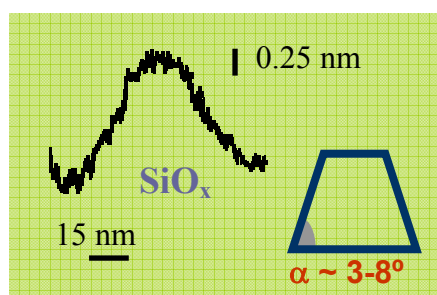


Figura 4.3. Forma y tamaño real de un óxido fabricado con el AFM. Los óxidos tienen forma trapezoidal con ángulos que oscilan entre los 3° y los 8° .

La geometría trapezoidal de los óxidos estaría de acuerdo con una distribución del campo eléctrico en la superficie modificada en la oxidación local. Debido a la forma esférica del final de la punta el campo eléctrico será más intenso en la zona central del óxido, que es la región que está más cerca de la superficie. A medida que nos vamos alejando de la zona central el campo va disminuyendo por lo que la reacción transcurrirá más lentamente.

Snow y colaboradores calcularon el campo eléctrico en la superficie utilizando un modelo de punta esférica de 80 nm de diámetro separada 5 nm de un plano metálico⁽¹⁶⁾. La distribución del campo eléctrico tiene forma gaussiana por lo que la parte más alta de los óxidos estará justo debajo de la parte final de la punta. Este modelo predice que los motivos más pequeños se obtendrán aplicando pulsos muy cortos. Fontaine y colaboradores obtuvieron un perfil similar del campo eléctrico calculado para diferentes voltajes⁽¹⁷⁾. Kremmer y colaboradores resolvieron la ecuación de Poisson en el sistema punta esférica-capas de agua-SiO₂ en aire⁽¹⁸⁾. Sus resultados muestran una distribución del campo eléctrico de acuerdo con la forma trapezoidal que se ha observado en los experimentos descritos. En el trabajo de Kremmer se realizaron simulaciones variando la geometría de la punta,

el espesor de la capa del agua y del óxido. Todos estos factores influyen en la distribución del campo eléctrico, lo que afecta al tamaño y forma final de los óxidos.

Se puede calcular el campo eléctrico en la superficie considerando el sistema punta-muestra como una esfera conductora de radio R sometida a un potencial $-V$ y un plano conductor a un potencial $V = 0$, como se muestra en el esquema de la Figura 4.4.

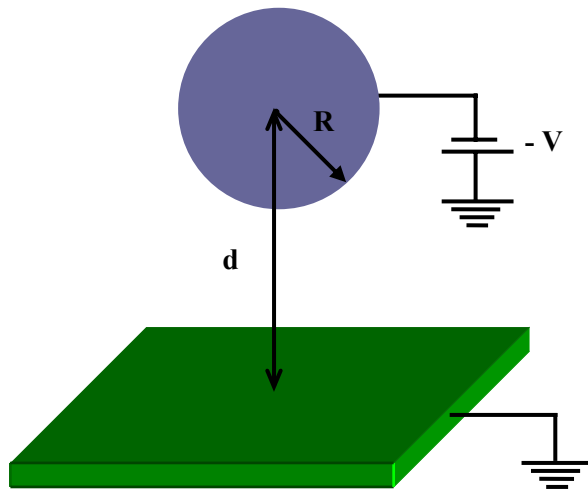


Figura 4.4. Esquema del sistema empleado para calcular el campo eléctrico entre una esfera conductora de radio R sometida a un potencial $-V$ y un plano conductor situado a una distancia d de la esfera.

d es la distancia normal desde el centro de la esfera al plano, R es el radio de la esfera, V el potencial aplicado y r la posición en el plano. Se considera que el medio que separa la esfera y el plano es aire.

Aplicando el método de las imágenes para resolver este sistema se puede calcular el valor del campo eléctrico en la superficie del plano⁽¹⁹⁾:

$$E_n = \frac{2dRV}{r^3} \quad (4.1)$$

En la Figura 4.5 se ha representado el campo eléctrico en la superficie a diferentes voltajes (12-24). Se ha considerado un radio de punta de 20 nm y una distancia entre la punta y la muestra de 4 nm. El campo se ha calculado en un intervalo de puntos correspondiente a un óxido de anchura 60 nm.

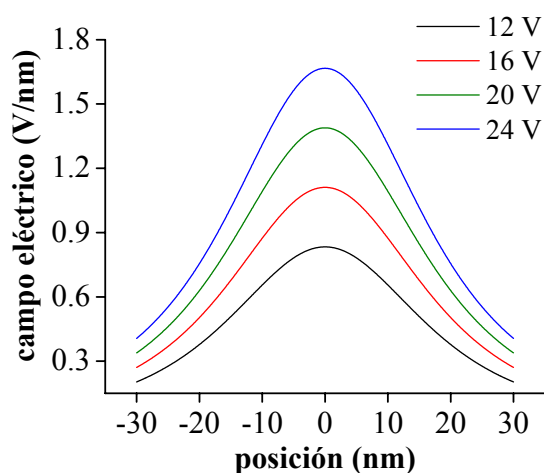


Figura 4.5. Campo eléctrico sobre la superficie de la muestra considerando un sistema formado por una esfera cargada de radio R a un potencial V y un plano conductor a tierra.

En la Figura 4.5 se observa que el campo eléctrico es más intenso en la zona central y decrece suavemente a medida que nos alejamos de este punto, de acuerdo con la geometría elegida para la punta. Esta distribución del campo eléctrico podría explicar la forma trapezoidal que presentan los óxidos. En la zona donde el campo eléctrico es más intenso los óxidos son más altos y correspondería a la parte plana superior de los mismos. A medida que nos alejamos de la zona central donde se sitúa el apex de la punta, el campo decrece y la altura de los óxidos disminuye.

4.3. Fabricación de matrices: Periodicidad mínima.

Una vez conocida la forma real de los óxidos realizados con el método de oxidación local se va a explorar el potencial que tiene esta técnica en el empaquetamiento de estructuras. El objetivo es determinar cuál es la resolución mínima alcanzable para este tipo de litografía. Para ello se van a realizar una serie de motivos de líneas interdigitadas de diferentes periodicidades. El interespaciado

se irá disminuyendo mientras en la imagen de AFM se puedan distinguir las diferentes líneas del motivo.

En la Figura 4.6 (a) se observa una imagen de una matriz de líneas de óxido de silicio interdigitadas. Cada una de las líneas está formada por 285 puntos de óxido superpuestos y se ha realizado aplicando pulsos de voltaje de 21 V y 1 ms de duración. La matriz presenta una ligera inclinación hacia la derecha debido a la deriva de los piezos X e Y (ver Apéndice B). En las Figuras 4.6 (b) y (c) se muestran sucesivas ampliaciones de la matriz de líneas. Se distinguen claramente todas las líneas de la matriz de manera individual. En la Figura 4.6 (d) se ha tomado una sección transversal de la Figura 4.6 (c). Si se realiza una transformada de Fourier a lo largo de esta línea aparece un pico (Figura 4.6 (e)) a una frecuencia espacial de 43 nm correspondiente a la distancia entre líneas.

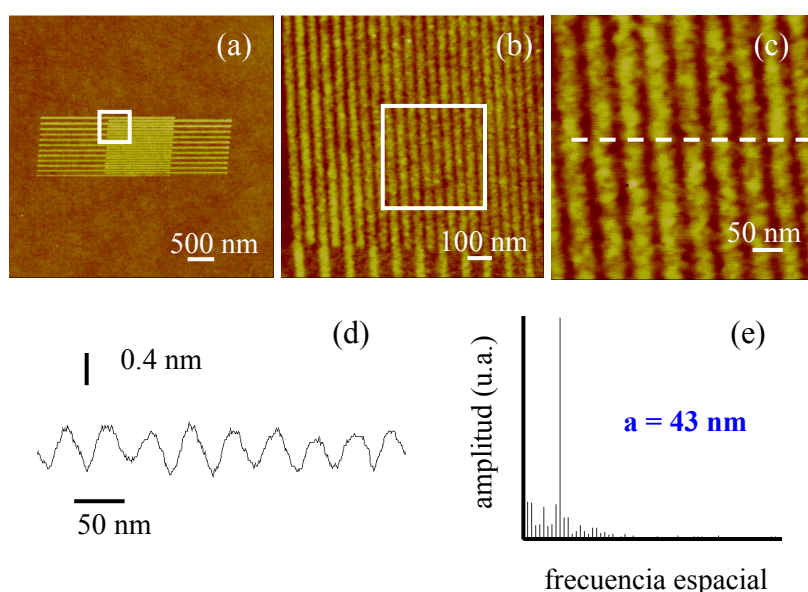


Figura 4.6. (a) Imagen de una matriz de líneas interdigitadas. (b) Ampliación del recuadro de (a). (c) Detalle ampliado del recuadro marcado en (b). (d) Sección transversal a través de la línea discontinua marcada en (c). (e) Transformada de Fourier de la imagen (c) que muestra una periodicidad de 43 nm.

Se han obtenido resultados similares a los ya descritos reduciendo el espaciado entre líneas. En la Figura 4.7 (a) aparece una matriz de 18 líneas interdigitadas obtenidas a 21 V y 80 μ s. Al igual que sucedía en experimentos

anteriores cada línea está formada por una sucesión de puntos de óxidos superpuestos. En este caso la separación entre puntos era de 3.5 nm. En la imagen se pueden distinguir con claridad las diferentes líneas de óxido. La sección transversal que se representa en la Figura 4.7. (b) muestra una serie de picos sucesivos con una separación media determinada por su espectro de Fourier. La pendiente media de estas líneas es de 0.08, dentro del intervalo obtenido hasta ahora en los experimentos. El espectro de la Figura 4.7 (c) muestra un pico dominante a una frecuencia espacial de 19.5 nm, es decir, la oxidación local permite fabricar motivos con una resolución inferior a los 20 nm.

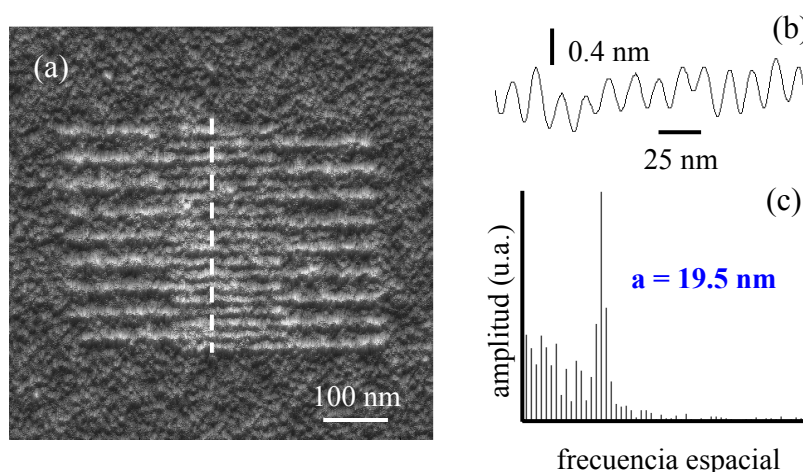


Figura 4.7. (a) Matriz de líneas interdigitadas realizadas a 21 V y 80 μ s. (b) Sección transversal a través de la línea discontinua marcada en (a). (c) Transformada de Fourier de (b). Se observa un pico a 19.5 nm.

Para medir la anchura de los motivos de la Figura 4.7 (a) se ha realizado una nueva sección transversal en la que aparece también el sustrato. Esta nueva sección transversal se muestra en la Figura 4.8. Aquí se pone de manifiesto la importancia de medir la anchura de los óxidos en la base. Si se miden las anchuras a mitad de altura en esta figura se obtiene un valor de 15 nm, mientras que si se miden en el perfil de la Figura 4.6 (d) la anchura medida a mitad de altura es de 6 nm. Se observa que la medida de la anchura a mitad de la altura en el caso de estructuras empaquetadas dará lugar a valores erróneos, menores que los valores reales. El hecho de que las estructuras estén muy próximas entre sí y que la punta tenga un radio finito provocará que la punta no alcance el sustrato por lo que la altura aparente de las líneas es menor que la altura real y por tanto, su anchura será también menor que la real. Es importante en este tipo de estructuras tomar el sustrato como referencia a la hora de realizar medidas.

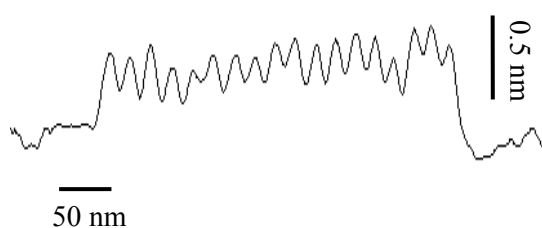


Figura 4.8. Sección transversal a través de la matriz de líneas interdigitadas de la Figura 4.7 (a).

En la Figura 4.9 (a) se muestra la matriz con la menor periodicidad que se ha fabricado con el método de oxidación local en aire. Se obtuvieron 13 líneas formadas por una sucesión de puntos de óxido aplicando pulsos de 24.7 V y 80 μ s. Aunque la imagen no permite distinguir con claridad entre las diferentes líneas es posible diferenciarlas a partir de una sección transversal promediada (Figura 4.9 (b)). Las pendientes de los óxidos son de 0.1 y la separación entre líneas determinada a través de la sección transversal es de 13 nm.

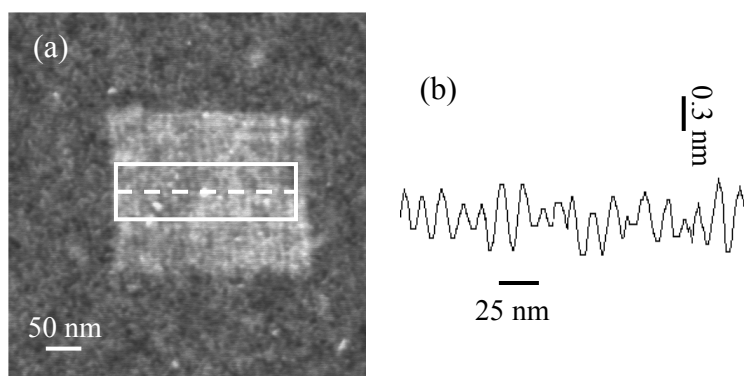


Figura 4.9. (a) Matriz de líneas paralelas obtenidas a 21 V y 80 μ s. Sección transversal promediada a través de la zona indicada en (a).

Teniendo en cuenta los valores de las pendientes presentados en este capítulo es posible fabricar motivos de 1 nm de altura con una anchura de 7 nm en la base. Con las técnicas disponibles en la actualidad es difícil generar óxidos de menor tamaño. El conocimiento más profundo de la cinética de oxidación local así

como un modelo que tenga en cuenta todos los factores que intervienen en el crecimiento de los óxidos podría permitir reducir el límite actual en el futuro.

4.4. Resumen

En este capítulo se ha estudiado el límite de resolución de la técnica de oxidación local. Se han generado dos tipos de experimentos: oxidación de líneas aisladas y fabricación de matrices de óxidos. Los resultados obtenidos permiten realizar las siguientes observaciones:

- Las imágenes de las líneas individuales de óxido de silicio muestran secciones transversales en las que el óxido presenta una forma trapezoidal con pendientes que oscilan entre 0.05 y 0.15.
- La comparación de estas líneas con una isla de selenio de tamaño y forma conocidos permite concluir que las imágenes de AFM dan un perfil real y fiable de la forma y tamaño de los óxidos. Es decir, los óxidos obtenidos mediante oxidación local son trapezoidales. Esta forma está de acuerdo con la distribución del campo eléctrico en la superficie donde crece el óxido.
- La forma trapezoidal de los óxidos implica que las anchuras reales deben ser medidas en la base, no hay que tener en cuenta el tamaño de la punta, por lo que no hay que realizar las medidas a mitad de anchura como se venía haciendo hasta el momento.
- Pese a las limitaciones impuestas por la forma de los óxidos se han realizado estructuras empaquetadas de diferentes periodicidades. Los experimentos han demostrado que es posible obtener motivos con una anchura en la base de 7 nm. La periodicidad mínima que se ha alcanzado ha sido de 13 nm.
- La obtención de un modelo cinético que tenga en cuenta los factores más importantes que intervienen en el crecimiento del óxido podría permitir mejorar la resolución actual.

4.5. Bibliografía

- 1 E.S. Snow, P.M. Campbell, R.W. Rendell, F.A. Buot, D.Park, C.R.K. Marrian and R. Magno, *A metal/oxide tunneling transistor*, Appl. Phys. Lett. 72, 3071 (1998)
- 2 K. Matsumoto, Y. Gotoh, T. Maeda, J.A. Dagata, J.S. Harris, *Room-temperature single-electron memory made by pulse-mode atomic force microscopy nano oxidation process on atomically flat α - alumina substrate*, Appl. Phys. Lett. 76, 239 (2000)
- 3 R. Held, T. Vancura, T. Heinzel, K. Ensslin, M. Holland, W. Wegscheider, *In-plane gates and nanostructures fabricated by direct oxidation of semiconductor heterostructures with an atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 73, 262 (1998)
- 4 R. García, M. Calleja and H. Rohrer, *Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy: Field-induced formation of nanometer-size water bridges*, J. Appl. Phys. 86, 1898 (1999)
- 5 E.B. Cooper, S.R. Manalis, H. Fang, H. Dai, K. Matsumoto, S.C. Minne, T. Hunt, C.F. Quate, *Terabit-per-square-inch data storage with the atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 75, 3566 (1999)
- 6 V. Bouchiat, M. Faucher, C. Thirion, m W. Wernsdorfer, T. Fournier, B. Pannetier, *Josephson junctions and superconducting quantum interference devices made by local oxidation of niobium ultrathin films*, Appl. Phys. Lett. 79, 123 (2001)
- 7 Y. Gotoh, K. Matsumoto, T. Maeda, E.B. Cooper, S.R. Manalis, H. Fang, S.C. Minne, T. Hunt, H. Dai, J. Harris, C.F. Quate, *Experimental and theoretical results of room-temperature single-electron transistor formed by atomic force microscope nano-oxidation process*, J. Vac. Sci. Technol. A 18, 1321 (2000)
- 8 A. San Paulo, R. García, *Unifying theory of tapping-mode atomic-force microscopy*, Phys. Rev. B 66, 041406R (2002)
- 9 Nanosensors, Alemania
- 10 M. Calleja, R. García, *Nano-oxidation of silicon surfaces by noncontact atomic-force microscopy: Size dependence on voltage and pulse duration*, Appl. Phys. Lett. 76, 3427 (2000)
- 11 Pelco AFM Gold Standard Kit 16205, Ted Pella, Estados Unidos
- 12 F. Biscarini, R. Zamboni, P. Samorí, P. Ostoja, C. Taliani, *Growth of conjugated oligomer thin films studied by atomic force microscopy*, Phys. Rev. B 52, 14868 (1995)
- 13 M. Tello, F. García, R. García, *Linewidth determination in local oxidation nanolithography of silicon surfaces*, J. Appl. Phys. 92, 4075 (2002)
- 14 K. Morimoto, K. Araki, K. Yamashita, K. Motira, M. Niwa, *Si nanofabrication using AFM field enhanced oxidation and anisotropic wet chemical etching*, Appl. Surf. Sci. 117, 652 (1997)

- 15 K. Morimoto, F. Pérez-Murano, J. Dagata, *Density variations in scanned probe oxidation*, Appl. Surf. Sci. 158, 205 (2000)
- 16 E.S. Snow, P.M. Campbell, *Fabrication of Si nanostructures with an atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 64, 1932 (1994)
- 17 P.A. Fontaine, E. Dubois, D. Stiévenard, *Characterization of scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy-based techniques for nanolithography on hydrogen-passivated silicon*, J. Appl. Phys. 84, 1776 (1998)
- 18 S. Kremmer, S. Peissl, C. Teichert, F. Kuchar, H. Hofer, *Modification and characterization of thin silicon gate oxides using conducting atomic force microscopy*, Materials Science and Engineering B 1 (2003)
- 19 P. Lorrain and D.R. Corson, *Electromagnetic fields and waves*, W.H. Freeman and Co. (1972)

Capítulo 5

Modificación de superficies en etanol

Hasta ahora se han estudiado algunos aspectos fundamentales de la oxidación local en aire. ¿Qué sucede cuando se aplica un pulso de voltaje entre la punta del microscopio y la muestra en un medio líquido diferente al agua? En este capítulo se va a utilizar el etanol como líquido para formar el menisco. Se analizará la cinética de oxidación comparándola con la del agua y se determinará la naturaleza de las estructuras producidas. Los resultados extienden la capacidad del Microscopio de Fuerzas para producir reacciones químicas a escala nanométrica.

5.1. Introducción

En la mayoría de los experimentos recogidos en la literatura se utiliza el menisco de agua que se forma entre punta y muestra⁽¹⁻³⁾ como fuente de los oxianiones necesarios para que tenga lugar la reacción. Solamente en dos casos se ha cambiado la fuente de iones OH⁻. Marchi y colaboradores oxidaron una superficie en un ambiente rico en ozono⁽⁴⁾. De esta manera demostraron que la producción de iones oxígeno era uno de los factores limitantes de la oxidación. Un poco más adelante, Wei y Eres consiguieron oxidar una superficie empleando un haz de electrones⁽⁵⁾. El experimento tenía lugar en una cámara de vacío y el haz de electrones se utilizaba para disociar las moléculas de agua residuales que había en la cámara. Lograron oxidar la superficie y aunque no emplearon el AFM como herramienta de litografía sus datos se ajustaban bien por el modelo cinético propuesto por Dagata y colaboradores en el que se tenía en cuenta la carga espacial⁽⁶⁾. Aunque en los dos casos descritos la oxidación fue satisfactoria, el montaje experimental no era muy práctico por lo que no se ha seguido investigando en ese camino.

En este capítulo se describirá qué sucede cuando se cambia la fuente de oxianiones utilizando unas condiciones experimentales similares a las que se emplean actualmente para oxidar con agua. El líquido elegido es un alcohol orgánico, el etanol o alcohol etílico, cuya fórmula molecular es CH₃-CH₂OH. Esta molécula tiene un grupo OH que podría servir como fuente de iones oxígeno. El momento dipolar del etanol es bastante parecido al del agua (1.69 D frente a 1.85 D⁽⁷⁾) por lo que sería viable la formación de cuellos líquidos entre la punta del AFM y el sustrato. La energía de enlace del grupo OH es también comparable a la del agua (94 kcal/mol frente a 119 kcal/mol⁽⁷⁾) por lo que el etanol parece un buen candidato a la hora de probar nuevas fuentes de oxianiones con un comportamiento similar al del agua.

5.1.1. Descripción experimental.

Al igual que en otros experimentos descritos en capítulos anteriores se ha trabajado con Modulación de Amplitud en la solución de baja amplitud del AFM⁽⁸⁾. Las muestras empleadas son de Si (100) dopado tipo p con una resistividad de 15 Ωcm, mientras que las puntas son de silicio dopado tipo n⁺ con frecuencias de resonancia de 280 kHz y constantes de fuerza de unos 40 N/m⁽⁹⁾. La amplitud de oscilación es de 7 nm y la distancia entre la punta y la muestra es de 6-7 nm. Se ha utilizado etanol con una pureza del 99.5%⁽¹⁰⁾.

El experimento se ha llevado a cabo de manera similar a los de control de la humedad relativa. Se introduce el microscopio en la campana de control de humedad (ver capítulo 2, Figura 2.1). Esta campana dispone de dos entradas; en

una de ellas se sitúa un higrómetro para controlar la humedad y a la otra llega una línea de nitrógeno. Primero se introduce nitrógeno seco en la campana hasta que la humedad relativa está en torno al 0%. Una vez que se estabiliza la humedad en torno a este valor, se hace pasar la línea de nitrógeno por un matraz erlenmeyer que contiene etanol y desde aquí se lleva otra línea a la campana donde se encuentra el AFM. De esta manera se introduce nitrógeno saturado de alcohol. Se controla que la humedad relativa no supere el 10% y se procede a la modificación de la superficie. Ya que la campana no está sellada, la humedad relativa podría aumentar por encima del 10%. En este caso se volvería a introducir nitrógeno seco en la campana hasta alcanzar el valor mínimo posible y posteriormente se volvería a burbujear nitrógeno saturado de etanol.

En la Figura 5.1 se muestra una secuencia de modificación de una superficie en agua y en etanol. Inicialmente (Figura 5.1 (a)) se comprueba que la punta oxida bien en agua. Los óxidos se han realizado a 20 V y 0.1 ms y a una humedad relativa del 30%. Después de oxidar en agua se baja la humedad relativa hasta que se estabiliza en torno al 5%. Al intentar oxidar en estas condiciones se observa que no hay modificación de la superficie, la oxidación no tiene lugar a humedades tan bajas debido a la ausencia de moléculas de agua necesarias para formar el cuello líquido (Figura 5.1 (b)). Una vez comprobado que no se produce oxidación al 5% de humedad, se hace pasar nitrógeno saturado de etanol a la campana donde se sitúa el AFM durante unos 15 minutos. La humedad se controla mediante el higrómetro y se comprueba que no supere el 5-10%. Cuando se aplica una serie de pulsos de voltaje en la campana saturada de vapor de etanol aparecen unos motivos similares a los óxidos obtenidos en agua, es decir, es posible modificar una superficie al cambiar el electrolito de agua a etanol. En principio, esto parece indicar que se pueden formar cuellos líquidos con el alcohol. Para comprobarlo se observa qué sucede en la señal de oscilación de la micropalanca después de aplicar el pulso de voltaje.

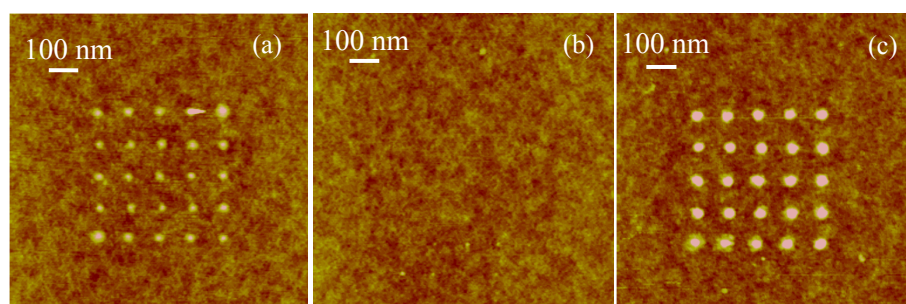


Figura 5.1. (a) Modificación de la superficie en agua, H.R. ~ 30%. (b) Al bajar a H.R. ~ 5% no hay modificación. (c) Modificación de la superficie en etanol, H.R. ~ 5%

En la Figura 5.2 se recoge la señal de amplitud desde un osciloscopio digital durante y después de la aplicación de un pulso de 20 V y 0.1 s. Cuando se está aplicando el voltaje se observa una amortiguación de la amplitud debida a la existencia de fuerzas electrostáticas⁽³⁾. Como se muestra en la imagen, una vez finalizado el pulso esta amortiguación permanece un pequeño intervalo de tiempo por efecto de las fuerzas capilares, señal de que se ha formado un cuello líquido de etanol entre la punta del AFM y la superficie de silicio.

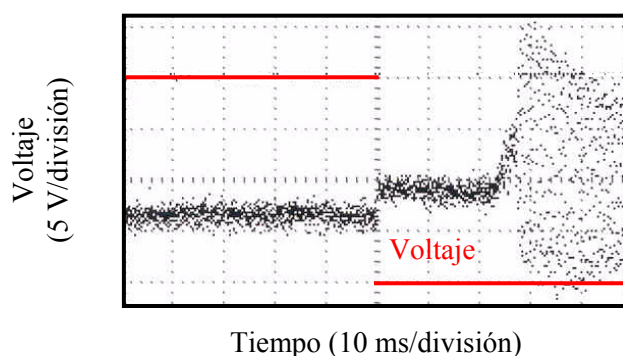


Figura 5.2. Amplitud registrada con el osciloscopio al aplicar un pulso de 20 V y 0.1 s en etanol. Se observa cómo la amplitud continúa amortiguada después del pulso, lo que indicaría formación de cuello.

Los experimentos realizados indican que es posible modificar una superficie de silicio en un ambiente saturado de etanol. Igualmente, la amortiguación de la amplitud después de la aplicación del pulso de voltaje parece señalar que es posible formar meniscos de etanol entre la punta y la muestra, al igual que sucede con el agua.

5.2 Resultados experimentales.

En este apartado se va a estudiar la naturaleza de las modificaciones producidas en etanol así como la cinética de la reacción que tiene lugar. En ambos casos se compararán los resultados con los de los óxidos obtenidos en agua.

5.2.1. Cinética de la reacción.

En la Figura 5.3 se muestran dos imágenes de las estructuras realizadas en (a) agua y (c) en etanol⁽¹¹⁾. Para su obtención se aplicó un campo eléctrico de 20 V y 10 tiempos distintos.

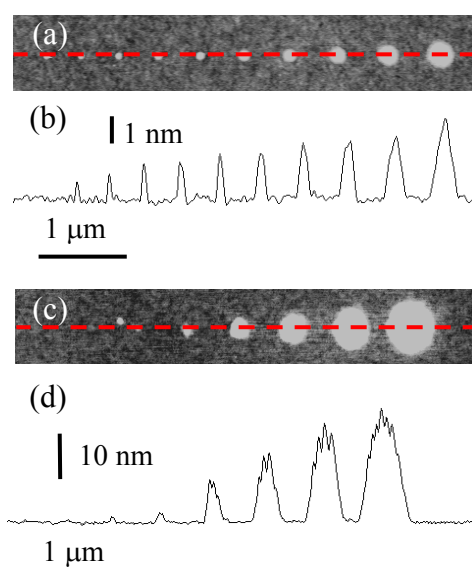


Figura 5.3. Modificación de la superficie (a) en agua y (c) en etanol. En (b) y (d) se muestran los perfiles transversales a lo largo de las líneas de puntos de (a) y (c).

El tiempo aumenta de izquierda a derecha con los siguientes valores: 0.001, 0.003, 0.01, 0.03, 0.1, 0.3, 1, 3, 10 y 30 s. Los perfiles transversales a lo largo de las líneas de puntos que aparecen en las imágenes se han representado en las Figuras 5.3 (b) y 5.3 (d).

A partir de las imágenes de AFM y de los perfiles obtenidos se pueden realizar las siguientes observaciones:

- Las estructuras producidas al aplicar un campo eléctrico en un ambiente saturado de vapor de etanol son más anchas y bastante más altas (ver escala vertical) que las correspondientes a las realizadas en agua.
- En etanol no hay modificación aparente de la superficie a tiempos muy cortos, no se observa contraste ni en la imagen de AFM ni en el perfil transversal.

Para confirmar estas observaciones se va a realizar un estudio cinético en el que se analizará la dependencia de las alturas y anchuras de las estructuras producidas con el tiempo de oxidación. Para evitar cualquier influencia de la punta en el tamaño final de las modificaciones realizadas⁽¹²⁾ se va a emplear una misma punta en los experimentos en agua y en etanol. El protocolo que se ha utilizado es el siguiente; inicialmente se generan los óxidos en agua. Después de generar en la cámara donde se sitúa el AFM un ambiente saturado de vapores de etanol (ver apartado 5.1.1) se aplican los mismos voltajes y tiempos que los utilizados para el agua y se obtienen las estructuras correspondientes. Finalmente, se vacía la cámara de etanol y se deja que se llene nuevamente de vapor de agua hasta alcanzar una humedad relativa similar a la del inicio del experimento. En estas condiciones se repite la oxidación en agua para comprobar que la punta no ha sufrido modificaciones importantes durante el proceso. Terminado el experimento se cambia la punta y se adquieren imágenes de las estructuras generadas en ambos ambientes, agua y etanol.

En la Figura 5.4 se han representado las alturas y las anchuras de las modificaciones producidas en agua y en etanol en una escala semilogarítmica a dos voltajes (16 y 20 V) y a 10 tiempos diferentes (0.001, 0.003, 0.01, 0.03, 0.1, 0.3, 1, 3, 10 y 30 s).

En la Figura 5.4 (a) la dependencia de la altura con el tiempo de aplicación del pulso corrobora las observaciones hechas a partir de las imágenes de la Figura 5.3. Las alturas han sido medidas a partir de la superficie del silicio, sin tener en cuenta que el óxido también crece por debajo del sustrato aproximadamente un 40% de su altura total⁽¹³⁾. En la gráfica se comprueba que en el caso del etanol no hay reacción a tiempos inferiores a 0.01 s, o al menos, no se generan estructuras que puedan ser diferenciadas de la rugosidad media del sustrato de silicio (~ 0.3 nm).

El comportamiento cinético es también diferente en ambos casos. Mientras que las alturas obtenidas en agua pueden ser ajustadas mediante una expresión lineal en función del logaritmo del tiempo⁽¹⁴⁾, en el caso del etanol el ajuste sería cuadrático. En etanol, la velocidad de crecimiento a tiempos más cortos (inferiores a 1 s) es parecida a la del agua; incluso en los tiempos más cortos los óxidos generados en agua son ligeramente más altos que las estructuras resultantes en etanol. Sin embargo, a partir de un cierto valor del tiempo (~ 1 s), la diferencia de alturas entre el agua y el etanol aumenta sustancialmente. Las estructuras producidas en etanol pueden llegar a ser hasta 5 veces más altas que las obtenidas en agua en condiciones eléctricas similares⁽¹¹⁾.

En el caso de las anchuras el comportamiento es similar. En la Figura 5.4 (b) se ha dibujado la dependencia de las anchuras en el agua y el etanol con el tiempo de aplicación del pulso. Al igual que sucedía con las alturas, a tiempos cortos la

diferencia con los óxidos del agua es muy pequeña, los valores son similares. Por el contrario, a tiempos largos, el crecimiento en anchura es mucho mayor para el etanol que para el agua, aunque las diferencias no son tan espectaculares como para las alturas. A tiempos largos las estructuras generadas en etanol pueden ser unas 2.5 veces más anchas que las del agua. La curva también presenta una cinética diferente para el etanol ya que el ajuste de las anchuras frente al logaritmo del tiempo sería cuadrático mientras que para el agua es un ajuste lineal⁽¹⁴⁾.

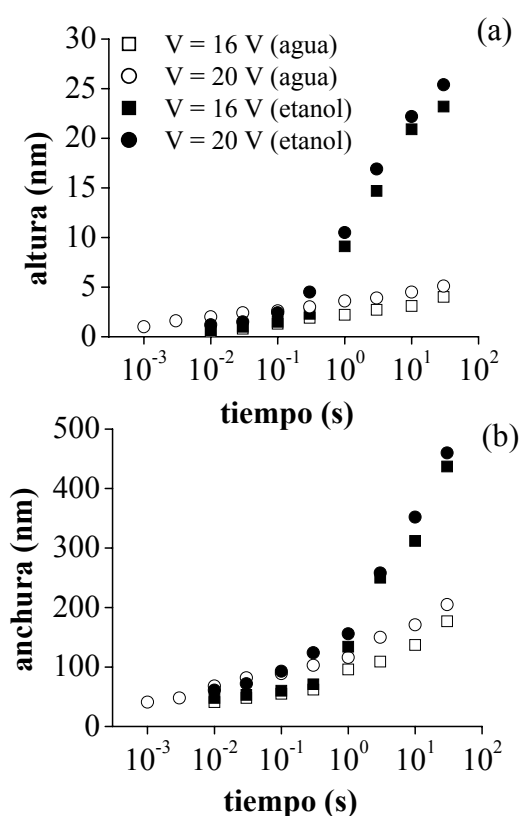


Figura 5.4. (a) Altura y (b) anchura frente al tiempo de aplicación del pulso en agua y etanol a 16 y 20 V.

La dependencia de las alturas y anchuras de los motivos frente al tiempo de aplicación del pulso se puede resumir representando la relación altura/anchura.

En la Figura 5.5 aparece la gráfica de la relación altura/anchura para el caso del agua y el del etanol a 16 y 20 V en una representación semilogarítmica. De acuerdo con lo observado hasta ahora a tiempos cortos la relación altura/anchura es prácticamente igual para el agua y el etanol, siendo algo más favorable para el caso del agua. A tiempos más largos, cuando se produce el cambio de pendiente en las gráficas de altura (Figura 5.4 (a)) y anchura (Figura 5.4 (b)) la relación altura/anchura es unas tres veces mayor en el etanol.

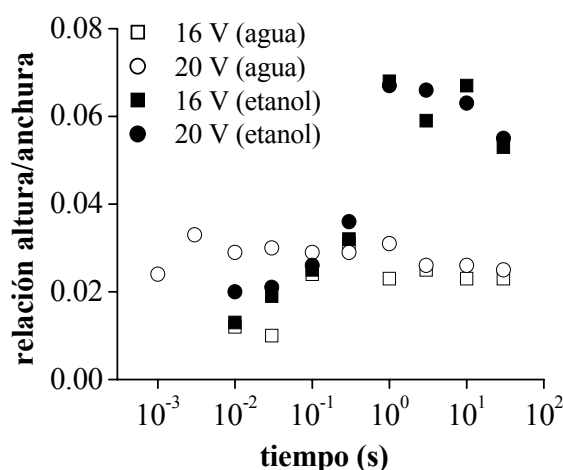


Figura 5.5. Relación altura/anchura frente al tiempo de aplicación del pulso en el agua y el etanol a 16 y 20 V.

Al emplear como líquido de formación del menisco agua en lugar de etanol se producen diversos cambios en la cinética de reacción. A tiempos cortos no se observa modificación de la superficie, mientras que a tiempos largos es posible crear estructuras hasta 5 veces más altas que en la oxidación en agua sin aumentar mucho el tamaño lateral de las estructuras. Estas observaciones se recogen en una gráfica de la relación altura/anchura frente al tiempo de aplicación del pulso donde se muestra que, a tiempos cortos la relación altura/anchura en el etanol es algo menor que la del agua, mientras que a tiempos más largos la relación es hasta tres veces mayor en etanol.

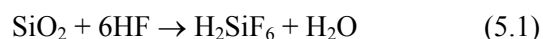
5.2.2. Naturaleza de las estructuras generadas.

Las estructuras que se originan al aplicar un pulso de voltaje en aire a humedades relativas entre el 30 y el 40% han sido bien estudiadas hasta la fecha.

Como se ha explicado en capítulos anteriores en estas condiciones es posible formar un menisco de agua que une punta y muestra y suministra los oxianiones necesarios para que tenga lugar la reacción. Se ha demostrado también que el resultado final de esta reacción es la formación de óxidos. El caso más estudiado ha sido el del silicio, donde se han llevado a cabo estudios de Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X (*XPS*, *X-ray photoelectron spectroscopy*) que demuestran la formación de SiO_2 ⁽¹⁵⁾. Existen análisis similares en otro tipo de superficies tales como GaAs ⁽¹⁷⁾ y Si_3N_4 ⁽¹⁸⁾, aunque en algunos casos no se sabe a ciencia cierta qué tipo de óxidos se forman.

¿Qué sucede cuando se cambia el líquido de formación del cuello? En principio se eligió el etanol debido a sus propiedades físicas y químicas. Se ha comprobado además la formación de meniscos líquidos entre la punta y la muestra, igual que sucede con el agua (ver apartado 5.1.1). Su momento dipolar y la energía de enlace del grupo OH son muy parecidos a los del agua por lo que podría actuar como fuente de oxianiones para producir una reacción de oxidación. Sin embargo la cinética de la reacción y las estructuras producidas son diferentes a las de los óxidos que se obtienen en agua. Este comportamiento puede deberse bien a la distinta generación de oxianiones en el etanol y el agua en función del tiempo de oxidación, o bien a la naturaleza de la reacción, es decir, que no se trate de una reacción de oxidación.

En este apartado se va a analizar si las estructuras que se forman en etanol son óxidos o no. Para ello se han realizado una serie de líneas de puntos en agua y en etanol que posteriormente han sido atacados en HF. Se sabe que el HF ataca de forma selectiva el óxido de silicio frente al silicio según la reacción:



Siendo el H_2SiF_6 un compuesto soluble en agua, por lo que al final de la reacción, se habrá eliminado el SiO_2 procedente de los óxidos anódicos y del óxido nativo quedando expuesto el substrato inicial de Si pasivado con enlaces $\text{H}^{(18)}$.

Se han realizado líneas de puntos de óxido en agua y en etanol a 16 V y 20 V y a 9 tiempos de oxidación distintos (0.0003, 0.001, 0.003, 0.01, 0.03, 0.1, 0.3, 1 y 3 s). En la parte superior de las Figuras 5.6 (a), (b), (c) y (d) se muestra una imagen de los puntos en agua a 16 V (a) y 20 V (b) y en etanol a 16 V (c) y 20 V (d). El tiempo de aplicación del pulso aumenta de izquierda a derecha según la secuencia indicada. Las modificaciones se han hecho en una muestra que presenta localizadores fabricados mediante litografía óptica. Se trata de una serie de rectángulos de $100\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$ en los que se han abierto dos ventanas de $25\text{ }\mu\text{m} \times 25\text{ }\mu\text{m}$. En estas ventanas se generan los motivos mediante litografía de AFM de

manera que puedan volver a ser encontrados después de la modificación y el ataque con HF.

Tras realizar la litografía en agua y en etanol se expone la muestra durante 10 s a una disolución de HF al 49%. Los vapores del fluorhídrico atacarán selectivamente el óxido de silicio dejando al descubierto la superficie de silicio, que no será atacada. Ya que los óxidos anódicos crecen por encima y por debajo del sustrato, al realizar el ataque con HF se eliminará el óxido dejando en su lugar un agujero que tendrá una profundidad aproximada del 40% de la altura total del óxido. En la parte inferior de las Figuras 5.6 (a) y 5.6 (b) se muestra una imagen de la superficie donde estaban los óxidos realizados en agua a 16 V y 20 V después de la exposición al HF. Como era de esperar, los óxidos han reaccionado con el HF según la reacción 5.1, para producir un compuesto soluble en agua dejando en su lugar un agujero.

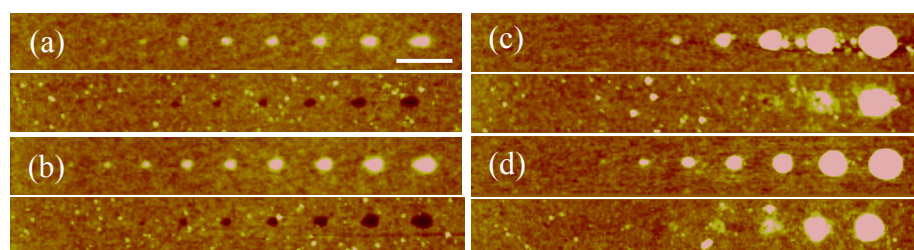


Figura 5.6. (a) Óxidos en agua antes y después del ataque con HF a 16 V y (b) a 20 V. (c) Estructuras producidas en etanol antes y después del ataque en HF a 16 V y (d) 20 V. La barra blanca representa una escala de 500 nm.

En el caso de las estructuras producidas al aplicar un pulso en un ambiente saturado de etanol (parte inferior de las Figuras 5.6 (c) y 5.6. (d)) después del ataque con HF no se han eliminado completamente. En la imagen se observa que a tiempos largos, los motivos permanecen y siguen teniendo una altura considerable aunque aparentemente menor que la que tenían inicialmente. A tiempos cortos sí han desaparecido las estructuras pero no en su lugar no se observa el hueco que suelen dejar los óxidos debido a su crecimiento por debajo del sustrato. A continuación se analizará la variación de altura de las estructuras creadas después del ataque con HF.

En la Figura 5.7 se indican los valores de las alturas de los motivos generados en etanol a 16 y 20 V antes y después del ataque en HF. Las alturas de los puntos después del ataque aparecen en las líneas señaladas como h (nm) 16 V HF y h (nm) 20 V HF. Se comprueba que existe una disminución de la altura después de haber

expuesto la muestra al HF aunque los motivos no llegan a ser completamente atacados. A tiempos cortos la diferencia es mayor, en algunos casos la estructura se ha eliminado del todo aunque no ha dejado un agujero. Solamente se observa creación de agujero tras el ataque a 16 V en los tiempos de 0.1 y 0.3 s; en la tabla aparecen con valores negativos indicando ataque por debajo de la línea del sustrato. En el resto de los casos todos los valores son positivos, aunque inferiores al valor de la altura original.

t (s)	0.01	0.03	0.1	0.3	1	3
h (nm) 16 V		3.2	4.5	8.7	15.9	20.6
h (nm) 16 V HF		-	-0.3	-0.4	3.4	7.9
h (nm) 20 V	3.7	5.4	6.2	11.2	18.8	25.1
h (nm) 20 V HF	0.6	0.8	1.2	1.9	5.8	15.4

Figura 5.7. Tabla de alturas de las estructuras producidas en etanol a 16 y 20 V antes y después del ataque con HF.

Estos resultados señalan que los motivos que se generan en etanol no son óxidos, ya que no son atacados por el HF a la misma velocidad que lo haría el SiO₂. De esta manera se puede explicar por qué la reacción transcurre de manera diferente a la del agua; no se trata de una reacción de oxidación. La naturaleza exacta de estas estructuras no puede ser dilucidada si no es mediante un análisis espectroscópico. Es importante resaltar también que los motivos que se han creado parecen ser superficiales ya que en los pocos casos en los que ha habido eliminación de la estructura no ha habido creación de hueco, y en caso de que haya existido (por ejemplo, a 16 V y 0.1 – 0.3 s) su profundidad es mucho más pequeña de lo que le correspondería si fuera un óxido fabricado en agua. En estos casos podría haber algo de contaminación acuosa debido a la facilidad con la que se disuelve el agua en etanol. Aunque la humedad relativa antes de introducir el alcohol en la cámara era en torno al 0%, la superficie de SiO₂ nativo es muy hidrofílica por lo que podrían existir todavía moléculas de agua adsorbidas sobre ella. Sin embargo es necesaria la espectroscopia para determinar la verdadera naturaleza de las modificaciones producidas en etanol y saber si son realmente superficiales o bien pueden penetrar en el sustrato.

5.2.3. Estabilidad de los motivos.

Hasta ahora se ha comprobado que la modificación de superficies en etanol produce estructuras diferentes a los óxidos que se obtienen al aplicar un voltaje en agua. Aunque falta por determinar la naturaleza de estas estructuras sí se puede saber si son estables a lo largo del tiempo. Para ello se volverán a tomar imágenes de las modificaciones realizadas seis meses después. Como la litografía se realiza sobre sustratos que contienen una serie de localizadores ópticos, es posible volver a medir las muestras cuantas veces sea necesario.

En la tabla de la Figura 5.8 se indican los valores de las alturas de algunas de las estructuras producidas en etanol a 16 y a 20 V y seis tiempos distintos cuando fueron realizadas (h_{inicio}) y seis meses después ($h_{6\text{ meses}}$). Las muestras fueron medidas en aire y con puntas de radios similares previamente calibradas.

t (s)	0.1	0.3	1	3	10	30
h_{inicio} (nm) 16 V	0.8	2.1	2.6	5.6	7.8	13.0
$h_{6\text{ meses}}$ (nm) 16 V	-	0.7	1.0	1.9	4.0	7.2
h_{inicio} (nm) 20 V	0.7	1.2	3.1	6.7	14.8	25.1
$h_{6\text{ meses}}$ (nm) 20 V	-	0.5	1.0	2.8	6.4	14.4
h_{inicio} (nm)16 V	-	0.7	1.3	4.5	11.5	17.2
$h_{6\text{ meses}}$ (nm) 16 V	-	-	0.7	1.6	5.1	7.0
h_{inicio} (nm)20 V	0.9	2.1	5.0	9.0	17.4	26.8
$h_{6\text{ meses}}$ (nm) 20 V	0.6	0.8	1.7	3.4	6.3	11.2

Figura 5.8. Altura de las estructuras generadas en etanol a 16 V y a 20 V cuando se realizaron y seis meses después.

En la tabla se observa la disminución de la altura de los motivos hasta en un 50% con respecto a la altura inicial. Se van a medir también las anchuras para observar si sucede lo mismo. En la Figura 5.9 se muestra la tabla de las anchuras correspondientes a las estructuras cuya altura se ha determinado en la Figura 5.8.

t (s)	0.1	0.3	1	3	10	30
w_{inicio} (nm) 16 V	41	82	107	155	197	246
w_{6 meses} (nm) 16 V	-	63	107	117	168	227
w_{inicio} (nm) 20 V	41	87	115	156	238	386
w_{6 meses} (nm) 20 V	-	62	78	141	227	375
w_{inicio} (nm)16 V	-	62	78	125	234	336
w_{6 meses} (nm) 16 V	-	-	55	125	211	320
w_{inicio} (nm)20 V	55	86	125	195	305	414
w_{6 meses} (nm) 20 V	55	94	133	180	295	383

Figura 5.9. Anchuras iniciales y seis meses después de los motivos generados en etanol a 16 V y a 20 V.

En el caso de las anchuras se observa que no existe prácticamente variación respecto al valor inicial. Las diferencias se pueden explicar debido al error cometido en la medida. Hay que tener en cuenta que las imágenes tienen un tamaño de $4 \mu\text{m}^2$ y 512 puntos de adquisición, lo que resulta en un tamaño de píxel de unos 8 nm. Por tanto, para valores pequeños de la anchura, se pueden cometer errores cercanos al 40%.

5.3. Análisis mediante Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X.

Los experimentos realizados hasta ahora muestran la necesidad de determinar qué tipo de estructuras se han formado en atmósfera de etanol y poder explicar así los resultados obtenidos. En este apartado se van a presentar los análisis realizados mediante Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X (*XPS*, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) sobre las estructuras fabricadas en etanol y a partir de ellos se intentará averiguar la composición química de estos motivos.

En la Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X se hacen incidir fotones de una determinada energía sobre un sustrato cuya composición se desea conocer. La energía de estos fotones es lo suficientemente elevada como para poder arrancar los electrones de las capas más internas del átomo; los electrones del *core*. La energía cinética de los electrones que han sido extraídos se recoge en un

analizador. Los espectros se construyen representando el número de electrones frente a su energía cinética. Se puede conocer la composición del sustrato a partir de los datos del espectro teniendo en cuenta que:

$$h\nu = E_{\text{cinética}} + E_{\text{ligadura}} - \phi \quad (5.2)$$

Siendo $h\nu$ la energía del fotón incidente, $E_{\text{cinética}}$ la energía cinética de los electrones que han salido del átomo, E_{ligadura} la energía de enlace del electrón dentro del átomo y ϕ la función de trabajo del material. Así, conociendo $h\nu$ y $E_{\text{cinética}}$ se calcula E_{ligadura} . Las energías de ligadura de los electrones dependen del material y de su entorno químico por lo que se puede conocer qué elementos se encuentran en el sustrato y de qué forma están enlazados.

Para conseguir fotones de alta energía capaces de arrancar los electrones del core, se utiliza la radiación emitida por electrones acelerados a altas velocidades en los llamados anillos sincrotrón. Los electrones pasan primero por un acelerador lineal y luego a un acelerador circular donde se aceleran hasta alcanzar velocidades próximas a las de la luz. En este momento se introducen en un anillo circular mayor, el anillo de almacenamiento, en el que también se sitúan las líneas de trabajo. Cuando se produce un cambio en la aceleración del haz de electrones estos emiten un tipo de radiación de alta energía conocida como radiación sincrotrón y que consiste principalmente en rayos X y rayos ultravioleta. En las líneas de trabajo se puede seleccionar una única longitud de onda de los fotones emitidos por lo que al final se obtiene un haz monocromático, es decir, la energía de los fotones empleados en los experimentos está bien definida.

Los experimentos se han realizado en el Sincrotrón ELETTRA en Trieste (Italia) en la línea de trabajo ESCA Microscopy. Los espectros de fotoemisión de rayos X que se adquieren en esta línea pueden alcanzar una resolución espacial de 200 nm y una resolución espectral de 400 meV, lo que se adecua bien al objetivo que se persigue en este trabajo. El haz de electrones que circula dentro del anillo de almacenamiento tiene una energía de 2 GeV. La energía de los fotones empleados para realizar los espectros es de 645 eV. Las muestras se analizan en condiciones de ultra alto vacío ($P \sim 10^{-10}$ mbar). En la Figura 5.10 se muestra un esquema de los componentes principales de la línea de trabajo⁽¹⁹⁾. La luz procedente de los onduladores atraviesa un monocromador donde se selecciona una longitud de onda determinada. Posteriormente, se focaliza el haz sobre la muestra y se recogen los electrones emitidos en el proceso. Estos electrones se analizan en función de su energía cinética y proporcionan información sobre la naturaleza química del material.

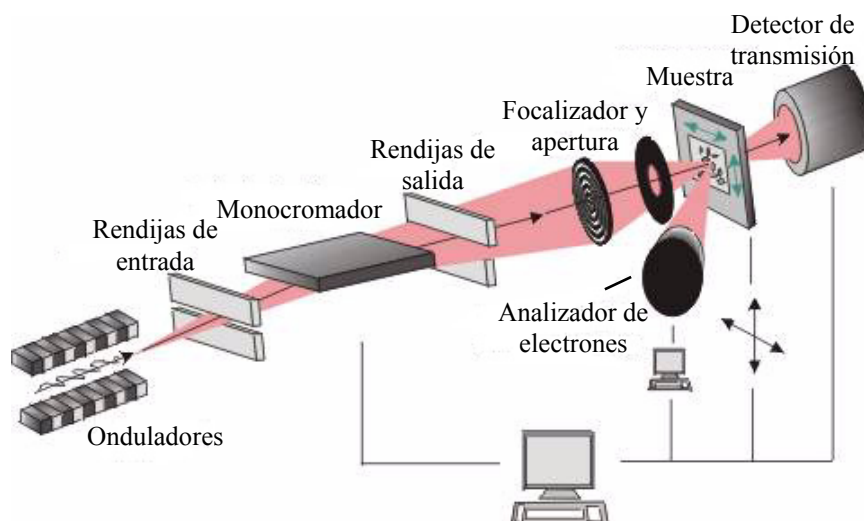


Figura 5.10. Esquema de la línea de trabajo ESCA Microscopy en el Síncrotrón de Trieste (Italia) donde se han realizado los experimentos de fotoemisión.

Las muestras en las que se realiza la litografía en ambiente de etanol son de Si (100) dopado tipo p con una resistividad de $15 \Omega\text{cm}$. Los substratos originales tienen una capa de óxido de silicio nativo de 0.8 nm de espesor. Sobre ellas se han dibujado mediante litografía óptica localizadores descritos en otros capítulos, consistentes en unos rectángulos de $100 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ en los que se han abierto unas ventanas de $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ dentro de las cuales se realizará la litografía con el AFM. De esta manera será posible encontrar el motivo con facilidad tanto para volver a tomar imágenes con el AFM como para adquirir los espectros.

Dentro de las ventanas de los localizadores se fabrican los motivos en ambiente de etanol. Se han realizado rectángulos de $2 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ mediante la aplicación de pulsos de 24 V y tiempos de 0.2 s. Cada rectángulo está formado por líneas de puntos superpuestos separados 20 nm. Previamente se determinó que el diámetro de las estructuras generadas a 24 V y 0.2 s era de 60 nm por lo que la distancia de 20 nm aseguraba la superposición de los puntos y por tanto, la continuidad de la línea. La altura de las franjas es de 10 nm. Es importante que las estructuras estén bien empaquetadas y que no existan zonas sin modificar ya que al adquirir el espectro pueden aparecer picos procedentes del substrato que podrían producir confusión sobre la verdadera naturaleza de estas estructuras. En la Figura 5.11 (a) aparece una imagen de AFM de dos de las franjas producidas en etanol. Se ha adquirido asimismo una imagen de la ventana donde se encuentran estos dos

motivos mediante Microscopía de Fotoemisión de Rayos X. Esta micrografía se ha obtenido a la energía cinética de los electrones del nivel 1s del C, a 360 eV. Cuanto más brillante aparezca una zona de la muestra en la imagen, más electrones procedentes del nivel 1s del C existirán en ese punto. Así, en la Figura 5.11 (b) se observa que las regiones correspondientes al óxido térmico y al óxido nativo son más oscuras que las dos estructuras fabricadas en etanol. Esto significa que existe mayor cantidad de C en las franjas que en el resto de la superficie. Para comprobarlo se van a adquirir espectros XPS en diferentes puntos de la superficie.

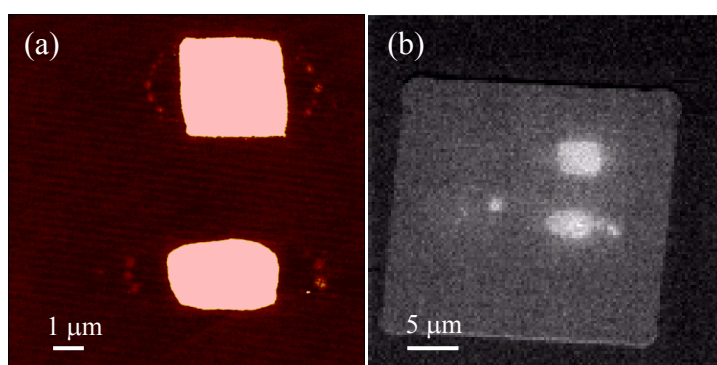


Figura 5.11. (a) Imagen de AFM de las franjas realizadas en etanol. (b) Micrografía obtenida a 360 eV, la energía cinética de los electrones 1s del C.

Al analizar las muestras se realiza primero un espectro que abarca un rango amplio de energías para determinar cuales son los componentes mayoritarios existentes en el sustrato. Posteriormente se estudiarán con más detalle las zonas donde se hayan encontrado picos importantes para saber con más precisión el tipo de enlace. Los datos de las estructuras producidas en etanol se van a comparar con los del óxido de silicio nativo de la muestra.

En la Figura 5.12 se muestra un espectro general de la estructura formada en etanol. En el espectro aparecen dos picos principales; en torno a ellos surgen estructuras de menor intensidad que también van a dar información sobre el entorno químico del material. El pico que se encuentra a 285 eV se asocia a los electrones del C (1s). Cerca de él, a energías de ligadura mayores se sitúan otros dos picos relacionados con electrones procedentes del C. A una energía de ligadura de unos 300 eV surge la estructura correspondiente a electrones que han perdido energía por interacción con plasmones. En cuanto al pico que se encuentra a unos 400 eV pertenece a los electrones Auger del C. El otro pico importante del espectro aparece a unos 100 eV y se asocia a los electrones procedentes de orbitales 2p del Si. A su izquierda y situada a energías menores se encuentra una estructura de

picos que corresponde tanto a pérdidas de energía como al nivel 2s del Si⁽²⁰⁻²²⁾. Para saber con más detalle qué tipo de elementos se hallan en las franjas producidas en etanol y a qué están enlazados se van a adquirir espectros con mayor resolución en las zonas de más interés; en la región correspondiente a los picos del C (1s) y del Si (2p). Se van a analizar también los espectros de pérdidas de energía de los electrones del C debido a su interacción con los plasmones, es decir, antes de salir del sustrato, los electrones pueden producir excitaciones colectivas de la red de electrones, por lo que la energía con la que llegan al analizador es algo menor que la que tendrían si no se hubiera producido esta interacción. Este tipo de electrones también da información sobre la naturaleza química de la muestra. Por último se va a estudiar si las estructuras realizadas en etanol son estables con la temperatura. Para ello se calienta la muestra con un termopar hasta 600° C durante 30 minutos. Durante el calentamiento se controla la presión del sistema para que no supere los 10⁻⁹ mbar. Después se vuelve a adquirir un espectro en la misma región y se comparan los resultados con los obtenidos antes del calentamiento.

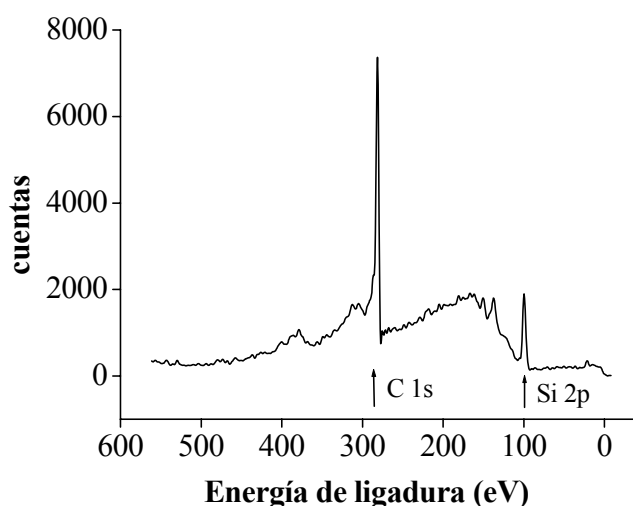


Figura 5.12. Espectro general sobre la estructura generada en etanol. Se distinguen bien los picos correspondientes a los electrones del C1s y del Si2p.

Cuando se analizan los espectros de pérdidas de energía, es sabido que el máximo da información sobre la estructura química de la capa. Así, este tipo de espectros se pueden utilizar como una herramienta para obtener la composición química de las estructuras generadas en etanol. En la Figura 5.13 se muestra un espectro de pérdidas de los electrones del C1s para una muestra de grafito, el óxido

nativo y la estructura producida en etanol antes y después de calentarla a 600° C durante 30 min. En el caso del óxido de silicio nativo la presencia de C en la superficie podría deberse a la contaminación de la muestra al estar almacenada en aire; al pasar el haz de fotones sobre la superficie se induce la formación de compuestos de C sobre todo el sustrato.

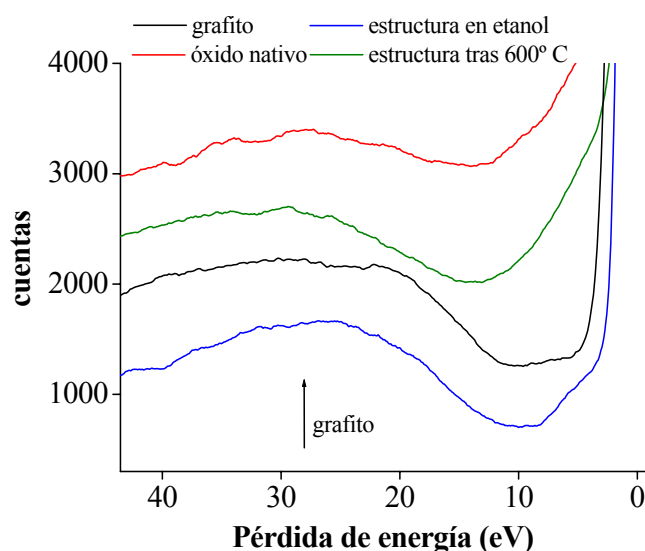


Figura 5.13. Espectro de pérdidas de la estructura realizada en etanol antes y después de calentar a 600° C, del óxido de silicio nativo y de una muestra de grafito.

En la tabla de la Figura 5.14 se presentan los resultados del análisis del espectro de pérdidas del C 1s obtenidos por diversos autores. Se van a emplear estos datos para compararlos con los picos de la Figura 5.13.

	Pérdida de energía (eV)	Pérdida de energía (eV)
C grafito sp^2	6; Ref (20)	30; Ref (20)
	7; Ref (24)	27.5; Ref (24)
	6; Ref (25)	28; Ref (25)
C diamante sp^3	10; Ref (20)	25; Ref (20)
		22; Ref (24)
SiC		23; Ref (20)
		21; Ref (25)

Figura 5.14. Pérdidas de energía del espectro del C 1s recogidas en la literatura.

En la Figura 5.13 se observa que todas las curvas presentan un perfil bastante parecido, con un máximo situado en torno a 28 eV, antes del pico del C1s. Según los resultados de otros autores presentados en la Figura 5.14 este pico indica la presencia de grafito pirolítico, por lo que tanto el óxido de silicio nativo como las estructuras fabricadas en etanol presentan una estructura grafitica^(20,24-25). En los espectros del grafito y de la estructura en etanol hay un pequeño pico a unos 6 eV, indicativo de la presencia de grafito pirolítico altamente ordenado. Además la curva de la estructura en etanol calentada a 600° C y el óxido nativo tienen una protuberancia mayor antes del pico del C 1s, lo que indicaría presencia de diversos compuestos de carbono. Ya que el sustrato sobre el que se ha realizado la litografía es de Si, podría tratarse SiC. A partir de esta gráfica se podría concluir que la estructura generada en etanol es grafitica; al aumentar la temperatura, el C reaccionaría con el Si dando lugar a SiC. Sin embargo, los resultados obtenidos no son concluyentes. Es necesario estudiar con más detalle la información procedente de los electrones del *core*, es decir, los espectros XPS de la estructura creada en etanol en la zona del C y el Si para determinar su verdadera composición química.

En la Figura 5.15 se presenta un espectro adquirido sobre el óxido nativo y dos franjas diferentes fabricadas en etanol en la región relativa a los electrones del Si2p. En los tres casos se aprecia entre 99 y 100 eV el doblete característico que indica la presencia de Si⁽²¹⁻²³⁾ procedente del sustrato. Puesto que los espectros están normalizados al pico del óxido, el hecho de que el pico de Si sea más intenso en el caso del óxido nativo que en las estructuras implica que:

- La composición química de los óxidos en las franjas es igual a la del óxido nativo ya que no se observa desplazamiento del pico correspondiente.
- En las franjas existe una mayor concentración de óxidos que en el óxido de silicio nativo.

Por otra parte es sorprendente que se pueda detectar señal del Si volumen ya que el recorrido libre medio de los electrones en el Si es de unos 5 nm⁽²⁶⁾. Así, el hecho de que se observen los picos relativos al silicio en el espectro de las estructuras realizadas en etanol, supone que su altura total va a ser inferior a 5 nm. Teniendo en cuenta que el óxido de silicio nativo tiene un espesor de unos 0.8 nm, las estructuras no pueden ser más altas de 3-4 nm. Si fueran mayores no se observaría el pico del silicio, sin embargo las imágenes de AFM señalan franjas de 10 nm. La señal del silicio puede deberse no sólo a la altura de las franjas, sino a que estas no sean continuas. Las franjas están formadas por puntos que si no están superpuestos, permitirán que los electrones procedentes del Si salgan del sustrato y sean recogidos en el analizador. En este caso, si la distancia entre puntos es muy pequeña, debido al tamaño finito de la punta de AFM las imágenes mostrarían una franja continua. Así, la presencia del pico del Si en el espectro de las estructuras producidas en etanol podría indicar la presencia de estructuras poco compactas.

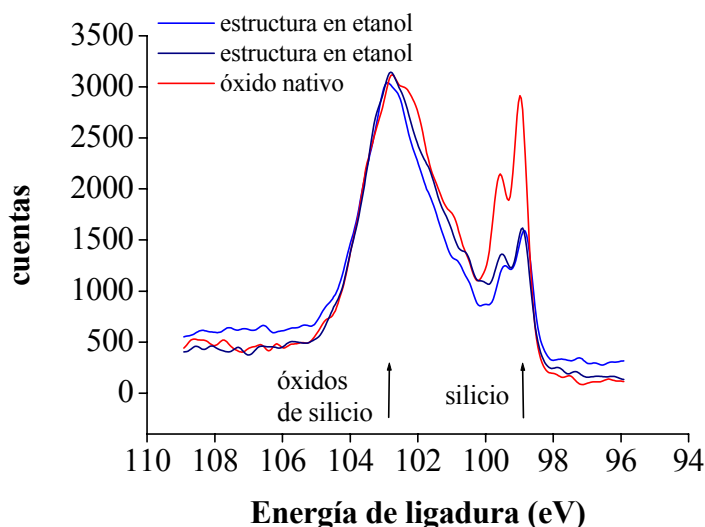


Figura 5.15. Espectro de fotoemisión en la región del Si (2p) para el óxido nativo y dos estructuras realizadas en etanol.

Además del doblete del Si, en la Figura 5.15 también se advierte la presencia de un pico más ancho a una energía de 102.7 eV en los tres espectros. Este pico indica la presencia de óxidos de silicio. Como el máximo del pico se encuentra a 102.7 eV se trata de Si^{4+} por lo que el óxido mayoritario sería SiO_2 ^(22-23,27). Se aprecian además pequeñas protuberancias a energías menores que corresponderían a los diferentes subóxidos, donde el silicio está actuando con una valencia menor (Si^{1+} - Si^{3+}). Así, tanto en el caso del óxido nativo como en las estructuras de etanol tenemos principalmente SiO_2 aunque también existen otros óxidos del silicio. La presencia del óxido de silicio en las estructuras del etanol podría explicarse de una forma parecida a la del silicio, aunque los datos del espectro indican que hay más cantidad de óxido que de silicio en estas estructuras. Si las franjas realizadas en etanol no son muy compactas llegarán electrones procedentes del óxido nativo. Puede suceder también a que en las primeras etapas de la reacción con etanol se forme óxido de silicio en la interfase óxido/menisco. Aunque la humedad relativa está en torno al 0% el óxido de silicio nativo es un sustrato muy hidrofílico, por lo que podrían quedar moléculas de agua residuales que reaccionarían formando óxido de silicio. El oxígeno también podría provenir del etanol; hay que recordar que esta molécula tiene grupos OH que podrían intervenir en una reacción de oxidación. Esta hipótesis de formación de SiO_2 en las primeras etapas de la reacción se apoya en las Figuras 5.6 y 5.7 donde se mostraban las estructuras realizadas en etanol antes y después de un ataque en HF. Se comprobó que en algunos casos, a tiempos cortos, después de la exposición al

ácido se producía ataque del motivo por debajo de la superficie. Esto indicaría que en las etapas iniciales de la oxidación puede existir formación de óxido de silicio debida a la existencia de moléculas de agua residuales o de grupos OH pertenecientes al etanol.

La región del espectro correspondiente a los electrones 2p del Si ha confirmado la existencia de Si y de SiO₂ en las estructuras formadas en etanol. Sin embargo, el pico más intenso de la Figura 5.12 indica la presencia mayoritaria de C en la superficie. El análisis del espectro de pérdidas de la Figura 5.13 sugiere, aunque de forma no concluyente, que se trata de carbono grafitico. A continuación se va a realizar un estudio en la zona espectral asociada a los electrones 1s del C para determinar con más exactitud qué tipo de C se halla en las franjas generadas en etanol y saber si existen otros compuestos además de los ya conocidos. El estado químico de una película de C deducido a partir de su espectro XPS ha sido estudiado por varios autores. En la Figura 5.16 se presenta una tabla con un resumen de los valores de las energías de ligadura de los diferentes compuestos del carbono. Estos valores van a servir como referencia para determinar la composición química de las estructuras creadas en etanol a partir de los datos de su espectro XPS.

	Energía de ligadura (eV)
C grafito sp²	284.4; Ref (21)
C diamante sp³	284.8; Ref (20) 285.2; Ref (21) 285.1; Ref (25)
SiC	283.4; Ref (20) 283.7; Ref (25)
C_xH_y	285.3; Ref (20)

Figura 5.16. Energías de ligadura para diferentes compuestos del carbono recogidas en la literatura.

En la Figura 5.17 se muestran los espectros correspondientes al óxido nativo, a la estructura fabricada en etanol y a una muestra de grafito en la región del C1s. Tanto el pico del grafito como el del óxido nativo se encuentran centrados a 284.4 eV, la energía asociada al C con hibridación sp² (grafítico). El grafito presenta además un pico más pequeño a 285.2 eV, indicativo de la presencia de C con hibridación sp³ (tipo diamante) como se puede observar comparando con los

datos de la tabla de la Figura 5.16^(20-21,25). Este cambio en la estructura del grafito podría estar inducido por el haz de fotones mientras se está analizando la muestra y por tanto, relacionado con la contaminación superficial (se comprobó que con el paso del tiempo de exposición aumentaba la contribución sp^3). En el caso del óxido de silicio nativo el pico del C es bastante más ancho que el del grafito abarcando también las zonas correspondientes a otros compuestos del C y de los carburos. Así, además de C grafito, en el óxido nativo se podría encontrar C amorfo y SiC. En cuanto a los motivos que nos interesan, las franjas fabricadas en etanol presentan un pico centrado a una energía de 283.8 eV asociado a la presencia de SiC^(20,25), es decir, el C procedente del etanol reacciona con el silicio del sustrato. Se observa también la presencia de un pico menor a la energía relativa al C grafito, a 284.4 eV. Es decir, se trata de estructuras formadas principalmente por SiC aunque también contienen C grafito.

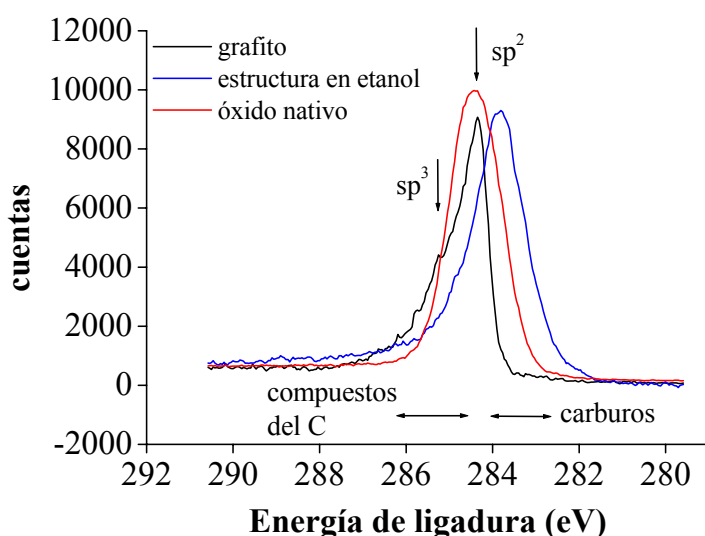


Figura 5.17. Espectro de fotoemisión en la región del C (1s) para la estructura realizada en etanol, el óxido nativo y una muestra de grafito.

No se descarta tampoco la presencia de hidrocarburos, aunque los picos relativos a este tipo de compuestos se encontrarían superpuestos al resto de los picos del espectro y no se pueden distinguir a simple vista. Para determinar de forma más cuantitativa la composición de la muestra sería necesario realizar una descomposición de cada uno de los espectros en sus curvas componentes.

Resumiendo los resultados encontrados hasta ahora referentes a los motivos que se fabrican en un ambiente de etanol; el análisis de los espectros de fotoemisión indica que se trata mayoritariamente de un compuesto de C, concretamente SiC y C grafitico. Cerca de la interfase con el óxido nativo se ha confirmado la existencia de SiO₂. Este óxido podría producirse en las primeras etapas de la reacción debido a la presencia de moléculas de agua sobre el óxido nativo o bien a los grupos OH del etanol. Además, los resultados señalan que las franjas realizadas no son muy compactas, ya que se detectan los electrones procedentes del sustrato de silicio.

Por último, se va a analizar si estos motivos son resistentes a la temperatura. En la Figura 5.13 correspondiente al espectro de pérdidas del C se observó que las estructuras continuaban conteniendo C grafitico aunque aparecía también un pico que indicaba la presencia de otros compuestos de C.

Para saber qué sucede con más detalle se van a someter las muestras a un calentamiento a 600° C durante 30 minutos y posteriormente se adquirirá un espectro de fotoemisión en la zona relativa al C 1s para compararlo con el adquirido antes del calentamiento. En la Figura 5.18 se muestran los dos espectros.

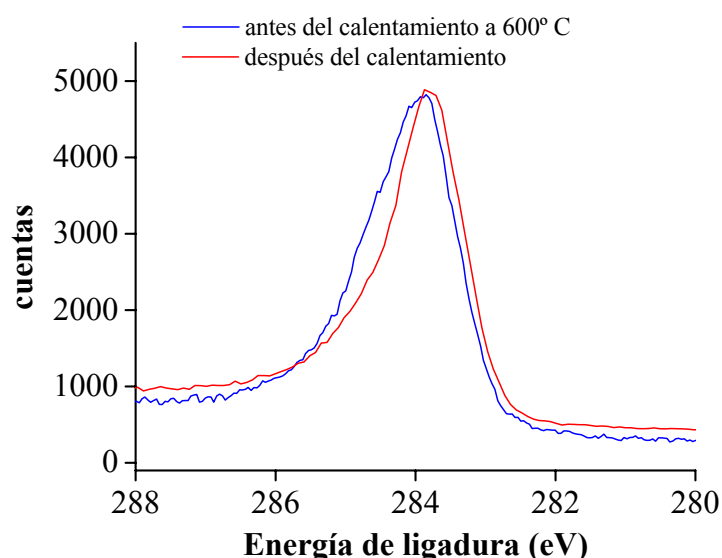


Figura 5.18. Espectro de la estructura de C realizada en etanol antes y después de someterla a un calentamiento a 600° C durante 30 minutos.

Ambos picos están centrados a una energía de 283.8 eV correspondiente al SiC, igual que sucedía con el motivo de la Figura 5.17. Se observa que la curva del espectro antes del calentamiento es más ancha y presenta picos más pequeños a la energía del C grafitico. Después de calentar, el pico se estrecha y se desplaza ligeramente a energías de ligadura menores, asociadas a los carburos, en este caso, debido a la existencia de Si, se trataría de SiC.

Por tanto, el motivo fabricado en etanol es resistente a la temperatura aunque sí sufre variaciones en su composición. Mientras que inicialmente se trata de una estructura formada por SiC y C grafitico, al calentar, el C reacciona con el Si por lo que aumenta la presencia de SiC y disminuye la de C.

5.4. Resumen.

En este capítulo se ha realizado un estudio comparativo de la modificación de superficies en dos atmósferas diferentes; agua y etanol. Se ha comprobado que la aplicación de pulsos de voltaje en atmósfera de etanol produce estructuras de naturaleza diferente a las obtenidas en agua. A continuación se resumen los resultados obtenidos:

- La reacción que tiene lugar en un ambiente saturado de etanol presenta una cinética diferente a la del agua en un diagrama semilogarítmico. Mientras que a tiempos cortos no se observa modificación de la superficie en etanol, a tiempos largos, los motivos que se forman pueden llegar a ser hasta cinco veces más altos que los del agua.
- El comportamiento de las anchuras de las estructuras producidas en etanol con el tiempo es similar al de las alturas aunque las diferencias respecto a los valores que se obtienen en el agua no son tan acusadas como en las alturas. A tiempos largos los motivos son unas 2.5 veces más anchos que los óxidos del agua.
- De acuerdo con los dos puntos anteriores se puede concluir que la aplicación de voltajes en etanol produce estructuras con relaciones altura/anchura mucho mayores que en agua a tiempos largos. A tiempos más cortos no se ha observado modificación de la superficie en etanol.
- Para explicar este comportamiento se ha analizado la naturaleza de las estructuras mediante un ataque en HF. Los motivos producidos en etanol no son completamente atacados por lo que se deduce que no se trata de óxidos. Así, la reacción que tiene lugar al aplicar el pulso de voltaje no es de oxidación, lo que explica las diferencias encontradas respecto al comportamiento de los óxidos generados en agua.
- Se ha analizado también la estabilidad temporal de este tipo de estructuras. Su visualización seis meses después de ser fabricadas muestra disminuciones en las

alturas de hasta un 50%. Las anchuras sin embargo no sufren prácticamente variación.

- Para determinar la composición química y poder explicar los fenómenos observados se han realizado análisis por Espectroscopía de Fotoemisión de Rayos X (XPS) sobre los motivos fabricados en etanol comparándolos con los del óxido nativo y los obtenidos sobre una muestra de grafito. Los espectros indican que la estructura fabricada en etanol muestra un dos picos importantes; uno, a la energía de los electrones procedentes de los orbitales 1s del C y otro menos intenso a la energía de los electrones de los orbitales 2p del Si. Se trata por tanto de un compuesto formado mayoritariamente por C y Si.
- Se ha analizado con más detalle la región de energía cercana al pico del C1s para determinar la composición química de la estructura. Los espectros de pérdidas de energía por plasmones indican que los motivos fabricados en etanol tienen una estructura tipo grafito aunque pueden presentar otros compuestos. Su composición sería diferente a la del C del óxido nativo que procede de la contaminación de la muestra por su exposición al aire.
- El estudio del espectro de fotoemisión en la región de energía correspondiente a los electrones del Si2p muestran la presencia de Si y SiO₂ en la estructura de etanol. Ya que la señal del Si procedería del sustrato, esto indicaría que los motivos son poco compactos, ya que permiten salir a los electrones que llegan del Si. La presencia de SiO₂ podría explicarse por la reacción en las primeras etapas de la reacción de moléculas de agua residuales o bien de los grupos OH del etanol, con el silicio del sustrato.
- Los picos del espectro XPS en la región del C señalan que los motivos fabricados en etanol están formados por C grafitico y SiC. Al calentar las estructuras a 600° C durante 30 minutos se observa un desplazamiento del pico del C a energías menores, correspondientes a la presencia de carburos. Es decir, al aumentar la temperatura, el C reacciona con el Si del sustrato para producir SiC.
- Los resultados de los espectros muestran que al aplicar un campo eléctrico en un ambiente saturado de etanol se producen estructuras formadas principalmente por SiC y C grafitico. En la intercara con el óxido nativo existe también formación de óxido de silicio. Los motivos fabricados son resistentes a la temperatura aunque al calentar existe reacción del C y el Si, aumentando la presencia de SiC y disminuyendo la de C grafitico.

5.5. Bibliografía

- 1 H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura, H. Masuhara, *Tip-induced anodization of titanium surfaces by scanning tunneling microscopy: A humidity effect on nanolithography*, Appl. Phys. Lett. 63, 1288 (1993)
- 2 J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic, London (1992)
- 3 R. García, M. Calleja, H. Rohrer, *Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy: field-induced formation of nanometer-size water bridges*, J. Appl. Phys. 86, 1898 (1999)
- 4 F. Marchi, V. Bouchiat, H. Dallaporta, V. Safarov, D. Tonneau, P. Doppelt, *Growth of silicon oxide on hydrogenated silicon during lithography with an atomic force microscope*, J. Vac. Sci. Technol. B 16, 2952 (1998)
- 5 Y.Y. Wei, G. Eres, *Self-limiting behaviour of scanning-electron-beam-induced local oxidation of hydrogen-passivated silicon surfaces*, Appl. Phys. Lett. 76, 194 (2000)
- 6 J.A. Dagata, F. Pérez-Murano, G. Abadal, K. Morimoto, T. Inoue, J. Itoh, H. Yokoyama, *Predictive model for scanned probe oxidation kinetics*, Appl. Phys. Lett. 76, 2710 (2000)
- 7 *Handbook of Chemistry and Physics*, 69th edition, CRC Press, Inc. (1988)
- 8 A. San Paulo, R. García, *Unifying theory of tapping-mode atomic-force microscopy*, Phys. Rev. B 66, 041406R (2002)
- 9 Nanosensors, Alemania.
- 10 Etanol absoluto para análisis, Panreac Química S.A., Barcelona.
- 11 M. Tello and R. García, *Giant growth rate in nano-oxidation of p-silicon surfaces by using ethyl alcohol liquid bridges*, Appl. Phys. Lett. 83, 2339 (2003)
- 12 Violeta Navarro y Ricardo García, resultados no publicados.
- 13 K. Morimoto, F. Pérez-Murano, J. Dagata, *Density variations in scanned probe oxidation*, Appl. Surf. Sci. 158, 205 (2000)
- 14 M. Calleja, R. García, *Nano-oxidation of silicon surfaces by noncontact atomic-force microscopy: Size dependence on voltage and pulse duration*, Appl. Phys. Lett. 76, 3427 (2000)
- 15 M. Lazzarino, S. Heun, B. Ressel, K.C. Prince, P. Pingue, C. Ascoli, *Atomic force microscope anodic oxidation studied by spectroscopic microscopy*, Appl. Phys. Lett. 81, 2842 (2002)
- 16 Y. Okada, Y. Iuchi, M. Kawabe, J.S. Harris Jr., *Basic properties of GaAs oxide generated by scanning probe microscope tip-induced nano-oxidation process*, J. Appl. Phys. 88, 1138 (2000)
- 17 R. Klausner, I.H. Hong, H.J. Su, T.T. Chen, S. Gwo, S.C. Wang, T.J. Chuang, V.A. Gritsenko, *Oxidation states in scanning-probe-induced Si₃N₄ to SiO_x conversion studied by scanning photoemission microscopy*, Appl. Phys. Lett. 79, 3143 (2001)

- 18 Ph. Avouris, R. Martel, T. Hertel, R. Sandstrom, AFM-tip-induced and current-induced local oxidation of silicon and metals, *Appl. Phys. A* 66, S659 (1998)
- 19 <http://www.elettra.trieste.it/experiments/beamlines/esca/index.html>
- 20 D.N. Belton, S.J. Schmieg, *Electron spectroscopic identification of carbon species formed during diamond growth*, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8, 2353 (1990)
- 21 P. Mérel, M. Tabbal, M. Chaker, S. Moisa, J. Margot, *Direct evaluation of the sp^3 content in diamond-like-carbon films by XPS*, *Appl. Surf. Sci.* 136, 105 (1998)
- 22 H.W. Yeom, H. Hamamatsu, T. Ohta, R.I.G. Uhrberg, *High-resolution core-level study of initial oxygen adsorption on Si(001): Surface stoichiometry and anomalous Si 2p core-level shifts*, *Phys. Rev. B* 59, R10423 (1999)
- 23 J.H. Oh, K. Nakamura, K. Ono, M. Oshima, N. Hirashita, M. Niwa, A. Toriumi, A. Kakizaki, *Initial oxidation features of Si(100) studied by Si2p core-level photoemission spectroscopy*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 114-116, 395 (2001)
- 24 J.A. Martín-Gago, J. Fraxedas, S. Ferrer, F. Comin, *Electron loss spectroscopy study of the growth by laser ablation of ultra-thin diamond-like films on Si(100)*, *Surf. Sci. Lett.* 260, L17 (1992)
- 25 E.C. Samano, G. Soto, J. Valenzuela, L. Cota, *In situ monitoring and characterization of SiC interface formed in carbon films grown by pulsed laser deposition*, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15, 2585 (1997)
- 26 A. Zangwill, *Physics at surfaces*, Ed. Cambridge (1989)
- 27 A. Yoshigoe, Y. Teraoka, *Initial oxidation states on Si(001) surface induced by translational kinetic energy of O_2 at room temperature studied by Si-2p core-level spectroscopy using synchrotron radiation*, *Surf. Sci.* 482-485, 189 (2001)

Capítulo 6

Aplicaciones de la oxidación local: Crecimiento estructurado de moléculas orgánicas

En este capítulo se describirá una de las posibles aplicaciones de la Nanolitografía de oxidación local. Se explicará como el crecimiento de una molécula orgánica con dobles enlaces conjugados, el sexitiofeno, puede verse afectado por la presencia de los motivos de óxido local. En determinadas condiciones esta molécula puede crecer formando canales que siguen la dirección marcada por los óxidos.

6.1. Introducción

En los últimos años ha surgido un creciente interés en el estudio de moléculas orgánicas conjugadas como elementos activos en dispositivos de tamaño nanométrico tales como transistores de efecto campo⁽¹⁾ o diodos emisores de luz⁽²⁾. La incorporación de las moléculas a este tipo de sistemas requiere el desarrollo de métodos de litografía a escala nanométrica que permitan el control de su posición en zonas concretas de la muestra. En los experimentos realizados hasta la fecha, para conectar los electrodos y las moléculas, primero se depositan estas por evaporación y posteriormente se añaden los contactos⁽³⁻⁴⁾. En algunos casos se emplean moléculas autoensambladas para realizar la conexión con un mayor dominio de la posición⁽⁵⁾ o bien se emplea la punta conductora de un microscopio de fuerzas para medir las características de una única molécula⁽⁶⁾. En el primer caso la posición del sistema es aleatoria, por lo que no se puede tener en cuenta a la hora de fabricar dispositivos de forma sistemática, aunque sí permite investigar las propiedades físicas y eléctricas de las moléculas empleadas. Los dos últimos casos, aunque permiten un mayor control sobre el posicionamiento, son más adecuados para medir moléculas individuales que dispositivos orgánicos. Es obvio el interés que tendría una técnica que permitiera combinar los dos aspectos, es decir, el control de la posición de las moléculas y su integración en un sistema de tamaño nanométrico.

Algunos autores han estudiado cómo la topografía puede afectar al crecimiento anisotrópico de células a escala micrométrica⁽⁷⁻⁹⁾. Para ello se diseñaron mediante diferentes técnicas de litografía una serie de matrices de franjas de diversos tamaños con alturas y separaciones variadas. Se comprobó que en algunos casos, las células crecían a lo largo de las franjas siguiendo el motivo creado. Para explicar este tipo de comportamiento se recurrió a la interacción de la célula con el sustrato así como a la organización del citoesqueleto. Se propuso que los cambios de topografía provocaban una respuesta en la célula, que, para adaptarse a la nueva geometría adoptaba la conformación más estable⁽⁷⁾, aunque no se daba ninguna respuesta concluyente. Además de en células también se ha estudiado la influencia de la topografía en el crecimiento de otros sistemas. Se empleó la anisotropía característica de la superficie de Au (110) como modelo para conseguir el crecimiento ordenado en el plano de la molécula de sexitiofeno (T6)⁽¹⁰⁾. El estudio de la topografía mediante un Microscopio de Efecto Túnel permitió observar cómo el T6 se adaptaba a la estructura del Au creando cadenas ordenadas a lo largo de algunas de las direcciones del sustrato. Galli y colaboradores utilizaron la oxidación local de silicio y titanio para generar una serie de líneas de óxido sobre las que depositaron proteínas globulares⁽¹¹⁻¹²⁾. La densidad y la orientación de las proteínas cambiaban en la zona modificada mostrando un crecimiento preferente a lo largo de las líneas de óxido.

Los ejemplos anteriores ponen de manifiesto que la topografía de la superficie puede influir en el crecimiento de diferentes sistemas químicos y biológicos. A lo largo de este capítulo se va a describir cómo la litografía de oxidación local se puede utilizar para fabricar motivos que inducirán el crecimiento estructurado de las moléculas de α -sexitiofeno (T6).

6.2. Descripción experimental.

En la Figura 6.1 se muestra una imagen de la estructura química del α -sexitiofeno (T6). Se trata de una molécula rígida formada por 6 anillos que contienen dobles enlaces conjugados. Los altos valores de la movilidad medidos a temperatura ambiente⁽¹²⁾ ($0.3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) unido al hecho de que presente enlaces π conjugados⁽¹⁴⁾ hacen que sea interesante como componente activo en la fabricación de dispositivos⁽¹⁵⁻¹⁶⁾.

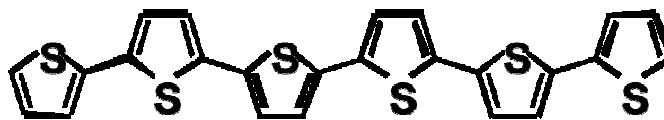


Figura 6.1. Estructura química del α -sexitiofeno (T6).

El T6 forma películas estables a lo largo del tiempo cuya morfología depende de las condiciones de crecimiento. Estas películas se crecen en ultra alto vacío mediante deposición por haces moleculares orgánicos (*OMBD* de sus siglas en inglés *Organic Molecular Beam Deposition*). Su morfología depende de factores tales como la temperatura, la presión o la velocidad de crecimiento⁽¹⁷⁻¹⁹⁾. En función de estos parámetros la estructura va cambiando de granos a islas y a lamelas. Su evolución dependiendo de la temperatura y el espesor de película depositada se relaciona con diferentes mecanismos de crecimiento como la difusión o el crecimiento limitado por la adsorción en los escalones de la muestra. Al variar estos parámetros se está seleccionando un tipo de crecimiento u otro lo que da lugar a una topología específica. Los diagramas de fase de las películas de T6 muestran que las estructuras se hacen más ordenadas cuanto mayor es la temperatura y menor es el espesor de película depositada⁽²⁰⁾. En los apartados 7.3 y 7.4 se señalarán las condiciones elegidas en el experimento que darán lugar a un tipo concreto de morfología.

A continuación se describirán los motivos fabricados mediante oxidación local. Sobre ellos se depositarán las moléculas de T6 y se realizará la caracterización topográfica. Más adelante se mostrará como influyen las

condiciones de deposición y la presencia de los óxidos locales en el crecimiento en direcciones preferentes de las moléculas de T6.

6.2.1. Diseño de las muestras.

Los experimentos se realizaron en unas muestras de Si (100) tipo p con una resistividad de $14\ \Omega\ \text{cm}$ y una capa de óxido nativo de aproximadamente 1 nm. Se realizó una limpieza de estos substratos en ultrasonidos en una disolución de NH_4OH , H_2O_2 y agua desionizada en una proporción 1:1:4 durante unos 15-20 minutos. Las puntas empleadas son de silicio dopado tipo $n^{+(21)}$ con constantes de fuerza de unos 40 N/m y frecuencias de resonancia en torno a los 300 kHz. La amplitud de trabajo es de 6.5 nm y la distancia entre la punta y la muestra se mantiene entre 4 y 5 nm. La oxidación de la superficie tuvo lugar en aire a humedades relativas entre el 30 y el 40%.

En el primer experimento que se describirá en el apartado 6.3. se han realizado matrices de líneas paralelas de óxido de silicio con espaciados y orientaciones diferentes. Los motivos se hicieron en una muestra en la que previamente se habían dibujado por litografía óptica una serie de ventanas que sirven como localizadores. Como ya se ha explicado en capítulos anteriores, se trata de una serie de rectángulos de unas 100 μm de anchura dentro de los cuales se han abierto unas ventanas de $25 \times 25\ \mu\text{m}^2$. Dentro de estas ventanas se realiza la litografía. De esta manera, una vez oxidada la muestra se puede volver a visualizar el patrón original y las sucesivas modificaciones con puntas diferentes y sin tener que realizar la deposición de las moléculas a la vez que se toman imágenes.

Para fabricar las matrices de líneas se han aplicado pulsos de entre 22 y 24 V de amplitud y entre 7 y 10 ms de duración. Cada línea está compuesta por una serie de puntos de óxido individuales superpuestos. La separación entre puntos es de 3.5 nm para asegurar la continuidad de las líneas. En la Figura 6.2 (a) aparece una imagen de una de las matrices litografiadas. Las líneas tienen una anchura de unos 60 nm en la base y 2-3 nm de altura. La periodicidad del motivo es de 107 nm. La Figura 6.2 (b) muestra una ampliación del rectángulo marcado en (a) donde se observa la homogeneidad de la estructura. Una sección transversal a lo largo de la línea de puntos permite comprobar en la Figura 6.2 (c) la regularidad y reproducibilidad del motivo. Debido a sus características, este tipo de matrices podrían ser empleadas como redes de calibración.

Se han realizado matrices similares a la de la Figura 6.2 variando la orientación y el espaciado. En este experimento se han utilizado dos periodicidades diferentes, 110 y 140 nm y tres orientaciones distintas, a 0° , a 90° , a 45° y a -45° respecto a la base de los rectángulos que constituyen los localizadores. A

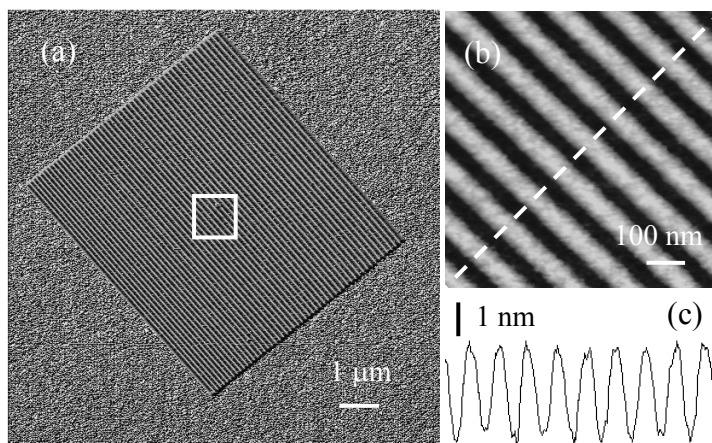


Figura 6.2. (a) Matriz de líneas paralelas de óxido de silicio. (b) Ampliación del rectángulo marcado en (a). (c) Sección transversal a lo largo de la línea de puntos de (b). Se comprueba la homogeneidad del motivo.

continuación se depositarán las moléculas de T6. El objetivo es saber si la presencia de las matrices puede afectar al crecimiento de estas moléculas.

En los experimentos que se van a describir en los apartados 6.3 y 6.4 las moléculas se van a depositar sobre la superficie de óxido de silicio mediante sublimación en ultra alto vacío en un aparato de deposición de haces moleculares orgánicos (*OMBD*, *Organic Molecular Beam Deposition*)⁽²²⁾. Para obtener la morfología deseada se controlan las condiciones de crecimiento en función del diagrama de fases cinético del T6⁽²⁰⁾. La formación de monocapas ordenadas tiene lugar a temperaturas elevadas y bajas cantidades de material depositado. Se utilizarán presiones de crecimiento de 2×10^{-9} mbar y se van a emplear temperaturas de 120° C y 150° C. La velocidad de deposición va a ser de 0.008 nm/s.

En la Figura 6.3 (a) se observa el resultado del crecimiento en las condiciones mencionadas cuando se depositan 1.5 nm de material a 150° C sobre la superficie de silicio. Se obtienen islas compactas de un tamaño aproximado de 1 μm y una altura de unos 2.6 nm. Si se disminuye la temperatura de deposición las islas tendrán un tamaño menor aunque mantendrán la altura como se mostrará en el apartado 6.3. Esta altura corresponde a una disposición cuasi perpendicular de las moléculas sobre el sustrato por lo que las paredes de las islas se pueden considerar prácticamente verticales. Las cadenas de T6 se colocan formando ángulos de unos 86° entre el eje de la cadena de anillos y la superficie de silicio⁽¹⁸⁾. De esta manera, la altura que se obtiene mediante microscopía de fuerzas corresponde a la altura de

la molécula medida por espectroscopia electrónica (2.44 nm) más el radio de Van der Waals de los hidrógenos terminales (0.114 nm cada uno)⁽¹⁷⁾, es decir, entre 2.5 y 2.6 nm, de acuerdo con lo observado experimentalmente.

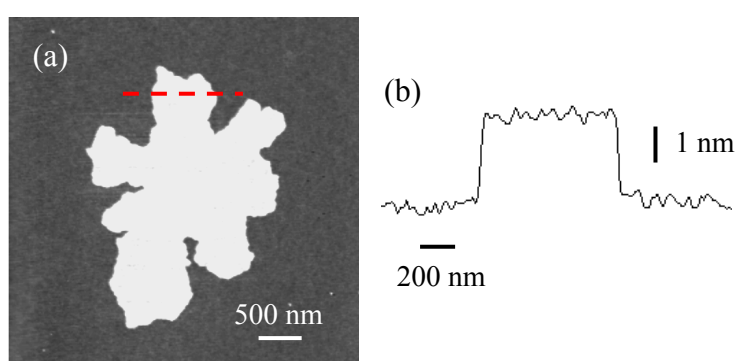


Figura 6.3. (a) Imagen de una isla de T6. (b) Sección transversal a lo largo de la línea de puntos de (a).

A continuación se va a estudiar si la morfología característica de las islas de T6 puede variar en presencia de los motivos fabricados por oxidación local.

6.3. Influencia de las condiciones de crecimiento.

En el experimento que se describe en este apartado se han realizado dos muestras sobre las que se ha depositado distinta cantidad de material a diferente temperatura: 1.5 nm de T6 a 150° C y 3 nm de T6 a 120° C. Se va a caracterizar la superficie de cada uno de los substratos con el AFM para observar si existen diferencias en la morfología de las islas y si hay alguna influencia de los motivos de la oxidación local en función de las condiciones de deposición. La visualización de las muestras tras la deposición del T6 se realiza en aire a una humedad relativa entre el 30 y el 40%.

6.3.1. Crecimiento de 3 nm de T6 a 120° C.

Sobre una de las muestras que contienen las matrices realizadas por oxidación local se han depositado 3 nm de T6 a 120° C. En las Figuras 6.4 (a) y (c) se muestran imágenes de los motivos de óxido de silicio.

Después de la deposición de T6 se observa en las Figuras 6.4 (b) y (d) que las moléculas se disponen en forma de islas de unos 300 nm de diámetro y 2.6 nm de altura sobre las matrices de óxido de silicio así como la superficie sin modificar.

Las moléculas crecen acomodándose al sustrato, es decir, el crecimiento se produce tanto sobre las líneas de óxido como entre los valles que las separan.

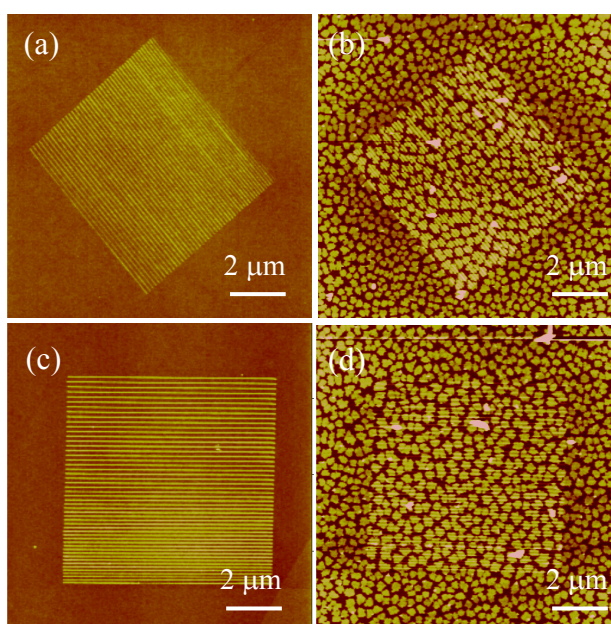


Figura 6.4. (a) y (c) Matrices realizadas por oxidación local. (b) y (d) Aspecto de las matrices después de depositar 3 nm de T6 a 120° C.

A primera vista la distribución parece homogénea a lo largo de todo el sustrato y no se distinguen diferencias sustanciales entre el crecimiento dentro y fuera de los motivos. Para analizar si existe alguna influencia de las matrices fabricadas por oxidación local se ha determinado el tamaño medio de las islas dentro y fuera de la zona de litografía. Las medidas se han realizado midiendo la longitud de las islas tanto en la dirección paralela a las líneas de óxido como en la dirección perpendicular. En la Figura 6.5 se muestra el histograma resultado de estas medidas.

El histograma pertenece a 8 matrices diferentes como las de la Figura 6.4. En cada una de estas matrices se ha realizado una media estadística para determinar el tamaño de las islas. En la Figura 6.5 (a) aparece el resultado en la dirección paralela a las líneas de óxido y en la Figura 6.5 (b) en la dirección perpendicular. Se puede ver que en ambos casos las islas tienen un tamaño mayor dentro de la zona modificada por la oxidación local. La diferencia es algo más acusada en el caso del crecimiento en la dirección paralela a las líneas de óxido. Este hecho es

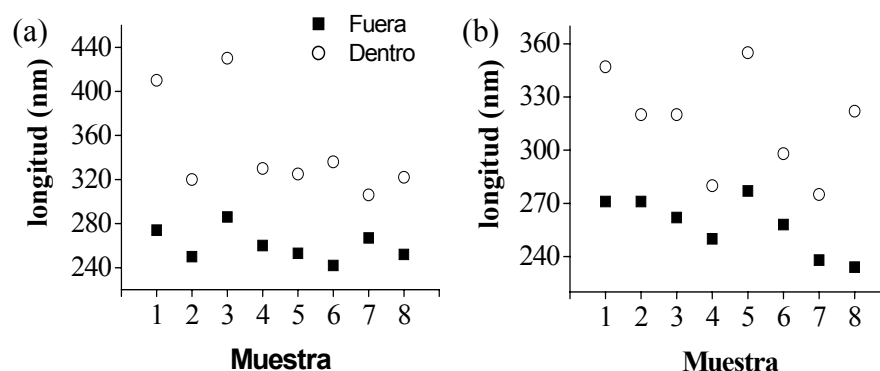


Figura 6.5. Histogramas comparativos de la longitud de las islas dentro y fuera de los motivos realizados por oxidación local en ocho muestras diferentes. (a) Crecimiento en la dirección paralela a las líneas de óxido. (b) Crecimiento en la dirección perpendicular a las líneas de óxido.

independiente de la orientación del motivo original. Como se comentó en el apartado anterior las matrices se fabricaron a cuatro orientaciones distintas; 0° (muestras 1 y 5 en la Figura 6.5), 90° (muestras 2 y 6), 45° (muestras 3 y 7) y -45° (muestras 4 y 8). Pese a existir una ligera dispersión en los resultados, los histogramas no acusan diferencias importantes en función de la dirección de las líneas de óxido. Aparentemente las líneas de óxido afectan al tamaño de las islas que se forman cuando se depositan 3 nm de T6 a 120°C , ya que son ligeramente más grandes dentro de la matriz de líneas que sobre el substrato original, aunque la diferencia no es muy acusada. En este caso no existe una influencia notable de las líneas de óxido sobre la morfología final de las islas.

6.3.2. Crecimiento de 1.5 nm de T6 a 150°C .

Sobre otra de las muestras a analizar se depositan 1.5 nm de T6 a 150°C . La morfología de las islas que se forman fuera de la zona de litografía en estas condiciones se ha mostrado en la Figura 6.3. Se trata de islas de forma dendrítica con un diámetro aproximado de $1\ \mu\text{m}$. Se ha medido también la distribución de estas islas en la superficie fuera de la zona de litografía. En la Figura 6.6 se observa que las islas se distribuyen de forma aleatoria sin ninguna orientación preferente fuera de la zona definida por las matrices de óxido de silicio. ¿Qué sucede dentro de esta zona?

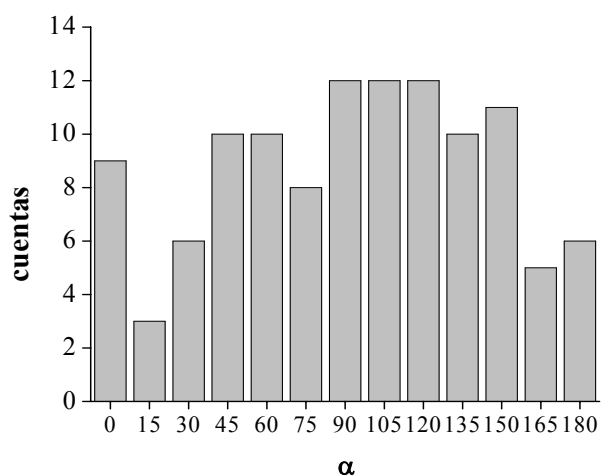


Figura 6.6. Orientación de las islas de T6 fuera de las matrices fabricadas por oxidación local.

En la Figura 6.7 se muestra el resultado de la deposición de 1.5 nm de T6 a 150° C sobre la región modificada mediante oxidación local⁽²³⁾. Se observa que fuera de las líneas de óxido las islas crecen de manera isotrópica y presentan la mencionada forma dendrítica. Sin embargo cuando entran en contacto con las líneas de óxido de silicio tiene lugar un cambio espectacular.

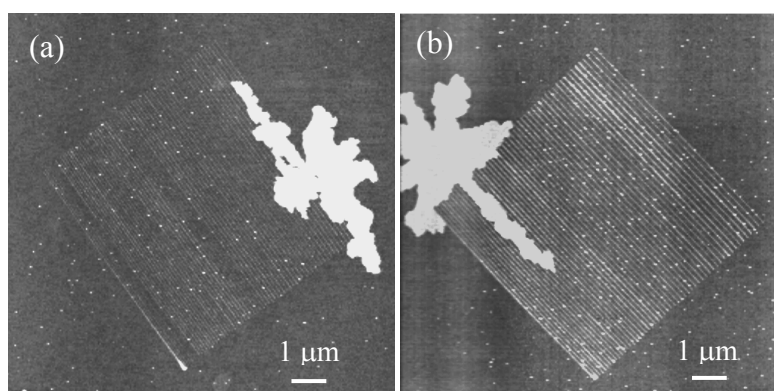


Figura 6.7. (a)-(b) Distribución de las islas de T6 sobre las matrices de líneas de óxido de silicio.

Las moléculas comienzan a crecer formando islas que discurren de forma paralela a las líneas de óxido de silicio. Estas líneas actúan de canales a lo largo de los cuales crecen las moléculas. En la Figura 6.7 (b) se observa claramente la influencia de la matriz de líneas. Fuera del motivo la isla de T6 crece de forma isotrópica dando lugar a la morfología dendrítica ya descrita. Al entrar en contacto con la zona modificada, la isla comienza a crecer de forma preferente en la dirección indicada por las líneas de óxido.

Las islas de T6 crecen tanto entre los valles situados entre las líneas de óxido como sobre las propias líneas. Su altura es la misma independientemente de donde estén situadas, es decir, la oxidación local no interfiere en cómo se disponen las moléculas con respecto al sustrato. Estas mantienen su orientación vertical dando como resultado islas de unos 2.6 nm de altura⁽¹⁷⁾. Su longitud puede llegar a ser igual al tamaño de la matriz de óxido y su anchura es de unos pocos cientos de nanómetros.

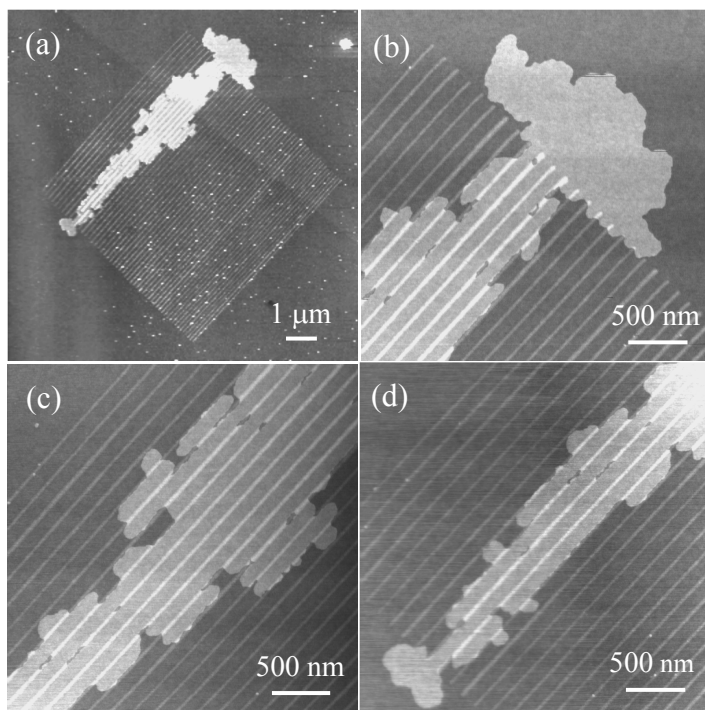


Figura 6.8. (a) Isla de T6 crecida sobre una matriz de óxido local al depositar 1.5 nm de material a 150° C. (b)-(d) Detalle de diferentes zonas de la isla.

En la Figura 6.8 se muestra otro ejemplo del crecimiento anisotrópico de islas de T6 sobre una matriz de líneas de óxido de silicio. La Figura 6.8 (b) indica nuevamente como la isla de T6 varía su crecimiento isotrópico cuando se encuentra con el motivo de oxidación local. En este momento la morfología cambia generándose un canal cuya anchura está delimitada por unas cuantas líneas de óxido como se puede ver en la Figura 6.8 (c). El hecho de que el T6 muestre preferencia por situarse en unas determinadas líneas de la matriz podría explicarse porque el proceso de oxidación local no da lugar a líneas completamente iguales sino que pueden existir variaciones de unas a otras que pueden determinar la adsorción preferente (por ejemplo, la existencia de la región de carga espacial que se discutirá en el apartado 6.5). En la Figura 6.8 se observa también que las moléculas crecen a lo largo de toda la matriz. Cuando llegan al final el crecimiento anisotrópico se interrumpe y la isla vuelve a crecer en todas las direcciones, como indica la estructura de la Figura 6.8 (d). Como se puede comprobar en las imágenes 6.8 (b)-(d) por el contraste ofrecido, las moléculas de T6 crecen tanto sobre las líneas de óxido como fuera de ellas. Estos resultados son independientes de la orientación de la matriz original. Se observa este comportamiento para los motivos situados a 0°, a 90°, a 45° y a -45°.

Se ha demostrado que al depositar 1.5 nm de T6 a 150° C se forman islas de tamaño micrométrico y forma dendrítica cuya morfología se ve afectada por la presencia de las matrices de líneas fabricadas mediante oxidación local. Comparando los resultados con los obtenidos al crecer 3 nm de material a 120° C se deduce que las condiciones de deposición juegan un papel muy importante en la aparición del fenómeno de crecimiento anisotrópico. Su control permitirá obtener estructuras como las mostradas en las Figuras 6.7 y 6.8. En principio la orientación de los motivos de óxido no parece influir en la adsorción preferente de las moléculas. A continuación se va a analizar si la topografía de los motivos fabricados por oxidación local también afecta al crecimiento anisotrópico de las islas.

6.4. Influencia de la topografía: Fabricación de franjas de óxido.

En los estudios sobre crecimiento estructurado de células y proteínas se determinó que el factor más importante era la geometría de la superficie. En el caso de células, la adsorción preferente tenía lugar en franjas paralelas de varios cientos de nanómetros de anchura. Se comprobó que cuanto mayor fuera la altura de estas franjas más fácil era que las células siguieran el patrón de orientación establecido por las mismas^(7,9). Si la altura de las franjas era muy pequeña las células no presentaban ningún crecimiento orientado en direcciones preferentes⁽⁸⁾. Sin embargo, la escala a la que tenía lugar este tipo de experimentos era de micras, mientras que en el caso que se está describiendo aquí, la separación y la altura de las líneas es del orden de nanómetros. Un ejemplo de crecimiento estructurado a

escala nanométrica lo presentaron Galli y colaboradores⁽¹²⁾. Emplearon también la oxidación local para generar una serie de líneas paralelas sobre las que depositaron unas proteínas de forma filamentosa. Descubrieron que en función de la altura de las líneas la morfología de las estructuras cambiaba. Solamente se observaba anisotropía para unas determinadas alturas de líneas por lo que adujeron que la topografía era el elemento más influyente. Sugerían que en función de la morfología de la proteína sería necesario diseñar un tipo de patrón u otro para conseguir que se produjera adsorción preferente.

En las muestras analizadas hasta ahora se han realizado matrices de oxidación local con líneas de diferentes alturas, que oscilaban entre 1 y 3 nm. Aunque el rango no es muy grande, estos valores son similares a las alturas de las islas. El hecho de que las líneas sean más o menos altas hasta ahora no parece tener una gran influencia; el crecimiento estructurado se ha observado en motivos diferentes. Para determinar si la topografía puede afectar a la morfología final de las islas se van a realizar franjas de líneas paralelas; de esta manera se minimizarán también las diferencias que puedan existir entre las líneas y que pueden dar lugar a deposición preferente como sucedía en las Figuras 7.7 y 7.8. Para fabricar estas franjas se aplican voltajes entre 22 y 24 V y tiempos de oxidación de unos 8 ms. Cada línea está formada por una sucesión de puntos separados 5 nm. La separación entre líneas de una misma franja es de 10 nm. Esta distancia debe ser corregida de vez en cuando debido a la deriva existente en el eje Y que tiende a alejar cada vez más las líneas (ver Apéndice B). Las franjas tienen una longitud de 6 μm , una altura que oscila entre los 2 y los 3.5 nm y una anchura de 500 nm. La distancia entre dos franjas consecutivas es de unos 300 nm. Sobre estos nuevos motivos se depositan por sublimación en ultra alto vacío 1.5 nm de T6 a 150° C y se realiza la caracterización topográfica.

6.4.1. Caracterización topográfica.

En la Figura 6.9 se observa el resultado de la deposición de 1.5 nm de T6 a 150° C sobre una matriz formada por siete franjas de óxido de silicio. Se incluye también la parte exterior a la zona de litografía para poder comparar los resultados.

Las islas de T6 tienen un crecimiento isotrópico sobre el sustrato que no ha sido modificado, formando estructuras dendríticas sin orientación preferente. Sin embargo, sobre las franjas de óxido tienen un crecimiento muy diferente. Se adaptan a la topografía generando islas con una longitud y anchura limitadas por la de las franjas sobre las que se sitúan. En la Figura 6.9 (b) se ha ampliado una de las regiones de la Figura 6.9 (a) para comprobar las diferencias entre el crecimiento del T6 dentro y fuera de la zona de litografía.

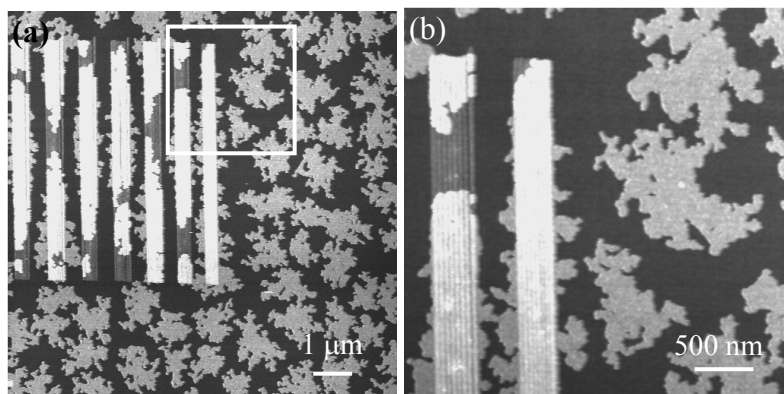


Figura 6.9. (a) Franjas de óxido de silicio sobre las que se han depositado 1.5 nm de T6. (b) Detalle del recuadro blanco de (a).

En la Figura 6.10 (a) se presenta otro ejemplo de crecimiento estructurado a lo largo de dos franjas de óxido. Se comprueba como el T6 crece formando islas regulares hasta que llega al óxido. En este momento comienza a crecer siguiendo la dirección marcada por el motivo de oxidación local. No se aprecia crecimiento en otras direcciones.

Si se traza una sección transversal a través de la línea de puntos marcada en (a) se comprueba que las moléculas de T6 crecen sobre las franjas de óxido con una orientación igual a la del sustrato, es decir, en ambos casos tienen una disposición vertical, lo que produce alturas de unos 2.6 nm. La altura de las islas sobre las franjas viene determinada por la diferencia de la altura entre las líneas de óxido sobre las que no se ha depositado material y la altura de la isla sobre el óxido.

La altura y la anchura de los motivos no parecen tener una gran influencia en la aparición de crecimiento de T6 con orientación preferente. Cuando se depositan 1.5 nm de material a 150° C sobre el sustrato las islas siguen los patrones marcados por los motivos de óxido local independientemente de la altura y anchura que estos tengan. La separación entre líneas sí parece tener más influencia. Cuando se deposita el T6 sobre los motivos donde las líneas presentan una separación menor, como sucede con las franjas de las Figuras 6.9 y 6.10 o con las líneas de la Figura 6.8, las moléculas crecen tanto sobre los óxidos como en los valles que separan las líneas. Sin embargo, cuando se aumenta mucho la separación, como es el caso de la distancia entre franjas de las Figuras 6.9 y 6.10 la densidad de material depositado es mucho mayor sobre la zona de litografía que en

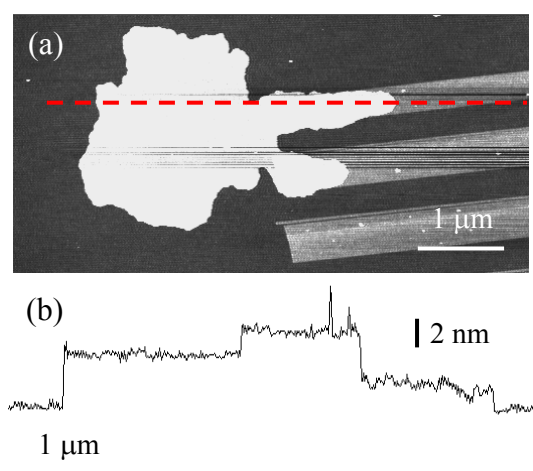


Figura 6.10. (a) Crecimiento preferente de una isla de T6 a lo largo de las franjas de óxido de silicio. (b) Sección transversal a lo largo de la línea de puntos de (a)

los valles. Sería necesario realizar más experimentos sobre la influencia de la topografía para confirmar estas apreciaciones.

6.5. Análisis de los resultados.

En este apartado se intentarán explicar los resultados observados hasta ahora. Se ha visto que en algunos casos las regiones modificadas mediante oxidación local pueden afectar al crecimiento de las islas de T6 de manera que estas crecen siguiendo el motivo dictado por los óxidos. Este fenómeno depende fuertemente de las condiciones de deposición. En el apartado 6.3.1 de este capítulo se mostró un ejemplo de crecimiento de T6 poco influenciado por la presencia de la litografía de oxidación local cuando se depositaban 3 nm de material orgánico a 120° C (Figura 6.4). Sin embargo, al crecer 1.5 nm de T6 a 150° C (apartado 6.3.2) se consiguió que las islas que se creaban estuvieran fuertemente influidas por la presencia de las líneas de óxido de silicio. El crecimiento del T6 orientado en una dirección preferente se observó tanto en matrices de líneas aisladas como de franjas de óxido de silicio. En ambos casos, fuera de la zona modificada por oxidación local las islas presentaban una morfología dendrítica sin orientación preferente. Los experimentos se realizaron sobre líneas y franjas de alturas y anchuras diferentes por lo que la topografía no parece ser el origen de este tipo de crecimiento, al menos en la escala a la que se han fabricado los motivos.

Otra de las causas que pueden originar el comportamiento observado es la naturaleza de los óxidos de silicio realizados mediante oxidación local. Análisis espectroscópicos han confirmado que se trata de SiO_2 ⁽²⁴⁾ y por tanto, su composición química sería similar a la del óxido nativo del sustrato⁽²⁵⁾ por lo que en principio no habría diferencias químicas que pudieran explicar la preferencia de las moléculas de T6 por adherirse al óxido local. Sin embargo, también se ha comprobado la existencia de una región de carga espacial dentro del óxido local⁽²⁶⁻²⁷⁾. Algunos autores han postulado que moléculas individuales como el T6 muestran una adsorción preferente en zonas donde la interacción electrostática es más intensa^(17,10). Se comprobó en el caso de la mica que el T6 nucleaba mejor en los bordes de los escalones, que es donde el campo eléctrico es más intenso. Estos centros de nucleación preferentes podrían inducir el crecimiento estructurado de islas de T6⁽¹⁷⁾. De manera análoga, la presencia de defectos cargados dentro del óxido local puede provocar que las moléculas de T6 tengan tendencia a crecer en las zonas modificadas por el óxido. En los estudios sobre la deposición de T6 a diferentes temperaturas se ha postulado que a bajas temperaturas el factor limitante en el crecimiento de las islas es la difusión⁽²⁸⁻²⁹⁾. Las islas se generan por coalescencia de islas de menor tamaño a medida que aumenta la temperatura. Es por tanto, un proceso activado térmicamente, de ahí la influencia de la temperatura en los resultados obtenidos. La barrera de traslación de una molécula de T6 situada verticalmente sobre la superficie coincide con las energías halladas experimentalmente, es decir, la formación de islas a la temperatura considerada en este experimento se debe a la difusión del T6 sobre la superficie. Esta difusión se activa mediante un proceso térmico⁽¹⁷⁾. Cuando las moléculas se sitúan sobre una zona donde existen cargas acumuladas, la barrera de activación puede disminuir debido al campo eléctrico creado por estas cargas. De esta manera se podría explicar por qué las islas que crecen de manera isotrópica en zonas no modificadas cambian su orientación cuando se topan con un motivo realizado por oxidación local. La energía de difusión del T6 sería menor en la región oxidada debido a la existencia de la carga espacial por lo que el crecimiento se ve favorecido en esta zona. Asimismo se explicaría por qué el T6 no crece igual sobre todas las líneas de óxido (Figuras 6.7 y 6.8). La región de carga espacial puede variar de una a otra induciendo una adsorción más o menos preferente.

De todas formas aparte de la influencia que pueda tener la química del sustrato, también hay que tener en cuenta factores de crecimiento tales como la temperatura, la velocidad o la cantidad de material depositado, que, como se ha comprobado a lo largo de este capítulo juegan un papel fundamental en la aparición de crecimiento estructurado. Son necesarios nuevos experimentos que permitan comprender y controlar el fenómeno. Sus aplicaciones prácticas son indiscutibles ya que el control del crecimiento de moléculas orgánicas conjugadas abre el camino a la fabricación de dispositivos moleculares de tamaño nanométrico.

6.6. Resumen.

Este capítulo se ha dedicado a una de las posibles aplicaciones de la oxidación local. Se ha estudiado la influencia que pueden tener los motivos realizados mediante oxidación local en el crecimiento estructurado de una molécula orgánica conjugada, el sexitiofeno (T6). En determinadas condiciones de deposición el T6 forma islas dendríticas de tamaño micrométrico. Cuando el crecimiento de T6 se realiza sobre un sustrato sobre el que existen motivos fabricados por oxidación local se han observado los siguientes puntos:

- Las condiciones de crecimiento afectan a la morfología de las islas de T6. La deposición de 3 nm de T6 a 120° C sobre un patrón de líneas de óxido local no produce cambios sustanciales en la disposición de las islas, aunque sí se observa que estas tienden a ser algo mayores dentro de la zona modificada por el óxido.
- La deposición de 1.5 nm de T6 a 150° C sobre una muestra con motivos similares produjo cambios drásticos en la orientación de las moléculas. Mientras que fuera de la zona modificada las islas de T6 crecen de forma isotrópica, en la región donde se encuentra los óxidos locales el crecimiento es anisotrópico y en la dirección marcada por las líneas de óxido de silicio. Las condiciones de deposición parecen ser determinantes en la aparición del crecimiento de las moléculas de T6 en direcciones preferentes.
- Para analizar cómo influye la topografía en la aparición del crecimiento anisotrópico se depositaron 1.5 nm de T6 a 150° C sobre un sustrato que contenía franjas de óxido de silicio. Los resultados obtenidos son similares a los de las matrices de líneas, es decir, el T6 crece de forma preferente en la dirección marcada por las líneas o franjas de óxido. Aunque la topografía no parece ser el factor determinante en el proceso de crecimiento del T6, sería necesario realizar nuevos experimentos variando el tamaño y forma de los motivos fabricados por oxidación local para determinar su verdadera influencia.
- Para explicar por qué el T6 tiene preferencia por crecer sobre las regiones modificadas por oxidación local se ha recurrido a la química del sustrato. Aunque los experimentos se han realizado sobre el óxido nativo del silicio, y por tanto, toda la muestra está formada por SiO₂, se ha comprobado que dentro del óxido local existen una serie de defectos cargados que pueden afectar al crecimiento del T6. Existen estudios que demuestran que a la temperatura a la que se han realizado estos experimentos el crecimiento de T6 es un proceso difusivo activado térmicamente lo que explica la influencia de la temperatura en la aparición del fenómeno. La existencia de una región cargada dentro del óxido local puede disminuir la barrera de difusión facilitando el crecimiento en la región modificada. De esta manera se podría explicar la tendencia de las moléculas del T6 a seguir los patrones marcados por los óxidos locales.
- El control del crecimiento del T6 en direcciones preferentes abre la vía a la fabricación de dispositivos de tamaño nanométrico cuyos componentes activos

sean moléculas orgánicas. Para llegar a este punto es necesario determinar qué mecanismo lleva a las moléculas a mostrar este crecimiento estructurado así como las condiciones en que es más favorable.

6.7. Bibliografía

- 1 G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *The oligothiophene-based field-effect transistor: How it works and how to improve it*, J. Appl. Phys. 67, 528 (1990)
- 2 J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*, Nature 347, 539 (1990)
- 3 A.B. Chwang, C.D. Frisbie, *Field effect transport measurements on single grains of sexithiophene: role of the contacts*, J. Phys. Chem. B 104, 12202 (2000)
- 4 M. Shtein, J. Mapel, J.B. Benziger, S.R. Forrest, *Effects of film morphology and gate dielectric surface preparation on the electrical characteristics of organic-vapor-phase-deposited pentacene thin-film transistors*, Appl. Phys. Lett. 81, 268 (2002)
- 5 I. Amlani, A.M. Rawlett, L.A. Nagahara, R. K. Tsui, *An approach to transport measurements of electronic molecules*, Appl. Phys. Lett. 80, 2761 (2002)
- 6 D. J. Wold, C. D. Frisbie, *Formation of metal –molecule-metal tunnel junctions: Microcontacts to alkanethiol monolayers with a conducting AFM tip*, J. Am. Chem. Soc. 122, 2970 (2001)
- 7 P. Clark, P. Connolly, A.S.G. Curtis, J.A.T. Dow, C.D.W. Wilkinson, *Topographical control of cell behaviour: II. Multiple grooved substrata*, Development 108, 635 (1990)
- 8 B. Wójciak-Stothard, A. Curtis, W. Monaghan, K. Macdonald, C. Wilkinson, *Guidance and activation of murine macrophages by nanometric scale topography*, Experimental Cell Research 223, 426 (1996)
- 9 A. Curtis, C. Wilkinson, *Topographical control of cells*, Biomaterials 18, 1573 (1997)
- 10 S. Prato, L. Floreano, D. Cvetko, V. De Renzi, A. Morgante, S. Modesti, F. Biscarini, R. Zamboni, C. Taliani, *Anisotropic ordered planar growth of α -sexithienyl thin films*, J. Phys. Chem. B 103, 7788 (1999)
- 11 C. Galli, M. Collaud Coen, R. Hauert, V.L. Katanaev, M.P. Wymann, P. Gröning, L. Schlapbach, *Protein adsorption on topographically nanostructures titanium*, Surf. Sci. 474, L180 (2001)
- 12 C.Galli, M. Collaud Coen, R. Hauert, V.L. Katanaev, P. Gröning, L. Schlapbach, *Creation of nanostructures to study the topographical dependency of protein adsorption*, Colloids and surfaces B: Biointerfaces 26, 255 (2002)
- 13 A. Dodabalapur, L. Torsi, H.E. Katz, *Organic transistors: Two-dimensional transport and improved electrical characteristics*, Science 268, 270 (1995)
- 14 H. Fuchigami, A. Tsumura, H. Koezuka, *Polythienylenevinylene thin-film transistor with high carrier mobility*, Appl. Phys. Lett. 63, 1372 (1993)

- 15 G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *The oligothiophene-based field-effect transistor: How it works and how to improve it*, J. Appl. Phys. 67, 528 (1990)
- 16 H. Akimichi, K. Waragai, S. Hotta, H. Kano, H. Sakaki, *Field effect transistors using alkyl substituted oligothiophenes*, Appl. Phys. Lett. 58, 1500 (1991)
- 17 F. Biscarini, R. Zamboni, P. Samorí, P. Ostoja, C. Taliani, *Growth of conjugated oligomer thin films studied by atomic-force microscopy*, Phys. Rev. B 52, 14868 (1995)
- 18 K. Hamano, T. Kurata, S. Kubota, H. Koezuka, *Organic molecular beam deposition of α -sexithienyl*, Jpn. J. Appl. Phys. 33, L1031 (1994)
- 19 P. Viville, R. Lazzaroni, J.L. Brédas, P. Moretti, P. Samorí, F. Biscarini, *The influence of thermal annealing on the morphology of sexithienyl thin films*, Adv. Mater. 10, 57 (1998)
- 20 M. Muccini, M. Murgia, F. Biscarini, C. Taliani, *Morphology controlled energy transfer in conjugated molecular thin films*, Adv. Mater. 13, 355 (2001)
- 21 Nanosensors, Alemania
- 22 El crecimiento de las moléculas se ha realizado en el Istituto di Spettroscopia Molecolare (CNR) en Bolonia (Italia) en el grupo del Dr. Fabio Biscarini.
- 23 R. García, M. Tello, J.F. Moulin, F. Biscarini, *Size and shape controlled growth of molecular nanostructures on silicon oxide templates*, Nano Letters (aceptado para su publicación).
- 24 M. Lazzarino, S. Jun, B. Ressel, K.C. Prince, P. Pingue, C. Ascoli, *Atomic force microscope anodic oxidation studied by spectroscopic microscopy*, Appl. Phys. Lett. 81, 2842 (2002)
- 25 M. Morita, T. OIM, E. Hasegawa, M. Kawakami, M. Ohwada, *Growth of native oxide on a silicon surface*, J. Appl. Phys. 68, 1272 (1990)
- 26 J.A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh, K. Matsumoto, H. Yokoyama, *Role of space charge in scanned probe oxidation*, J. Appl. Phys. 84, 6891 (1998)
- 27 J.A. Dagata, F. Pérez-Murano, G. Abadal, K. Morimoto, T. Inoue, J. Itoh, H. Yokoyama, *Predictive model for scanned probe oxidation kinetics*, Appl. Phys. Lett. 76, 2710 (2000)
- 28 F. Biscarini, P. Samorí, O. Greco, R. Zamboni, *Scaling behaviour of anisotropic organic thin films grown in high vacuum*, Phys. Rev. Lett. 78, 2389 (1997)
- 29 D.E. Wolf, J. Villain, *Growth with surface diffusion*, Europhys. Lett. 13, 389 (1990)

Capítulo 7

Conclusiones

En este último capítulo se sintetizan los resultados más importantes de la tesis. Se presentan también algunas de las posibles líneas futuras de trabajo.

7.1. Conclusiones.

La mayor parte de este trabajo de tesis se ha dedicado al estudio fundamental de algunos de los factores que intervienen en la oxidación local. En los 6 primeros capítulos se ha abordado el estudio de la influencia del modo de operación del AFM, del sustrato y del líquido que suministra los iones necesarios para la reacción. Asimismo, se ha analizado el límite de resolución que se puede alcanzar en las condiciones actuales de trabajo con la técnica de oxidación local. El último capítulo se ha dedicado a una de las posibles aplicaciones prácticas de este método de litografía en el crecimiento estructurado de moléculas orgánicas. A continuación se detallan de manera general los resultados de este trabajo.

- *La oxidación local en el modo de no-contacto con modulación en amplitud⁽¹⁾ produce óxidos con una relación altura/anchura mayor que en el caso de la oxidación en el modo de contacto⁽²⁾.*

Se ha observado que los óxidos realizados en no-contacto son más altos que los realizados en contacto. Se ha postulado la existencia de una barrera mecánica cuyo origen es debido a la presión que ejerce la micropalanca sobre la superficie en el modo de contacto⁽³⁾. Esta hipótesis se corrobora al comprobar que al oxidar en contacto con micropalancas de constantes de fuerza más pequeñas los óxidos son más altos; la barrera mecánica que el óxido tiene que superar es menor.

Se ha demostrado también que los óxidos obtenidos en el modo de contacto son más anchos que los del modo de no-contacto. La razón de esta diferencia se encuentra en que el tamaño del menisco de agua que se forma entre la punta y la muestra define el tamaño lateral de los óxidos. En el modo de no-contacto se varía el diámetro del cuello de agua mediante la separación de la punta y la muestra, lo que permite obtener óxidos más pequeños que en el modo de contacto.

De esta manera se demuestra que la relación altura/anchura es mayor en el modo de no-contacto que en el de contacto, por lo que se puede considerar que el modo de no-contacto es el óptimo para realizar la oxidación local.

- *La cinética de la oxidación local en aire no depende del sustrato.*

El estudio de la oxidación local de diferentes superficies conductoras y semiconductoras muestra que se trata de un proceso que sigue un comportamiento general aunque existen variaciones en los parámetros de ajuste tales como la velocidad de oxidación o el valor del campo eléctrico umbral. Las propiedades dieléctricas del material, la difusión de las especies cargadas dentro del óxido o la región de carga espacial que se forma en las primeras etapas de la oxidación son algunos de los factores que pueden explicar las diferencias encontradas.

- *La visualización de líneas individuales de óxido de silicio y su comparación con un objeto de forma y tamaño conocidos determina que las imágenes que se obtienen con el AFM muestran la forma y tamaño real de los óxidos⁽⁴⁾.*

La oxidación local produce estructuras trapezoidales con pendientes que oscilan entre 0.05 y 0.15. La anchura real de los óxidos debe ser medida en la base y no a mitad de altura; no hay que tener en cuenta el tamaño de la punta como se había hecho hasta el momento.

Se han fabricado matrices de líneas con diferentes periodicidades hasta alcanzar una separación mínima de 13 nm. Este límite de empaquetamiento implica un grado de resolución difícilmente alcanzable en la actualidad por otras técnicas de litografía.

- *Al cambiar el líquido de formación del menisco de agua a etanol, se encuentran diferencias sustanciales tanto en el producto de reacción como en el comportamiento cinético.*

Al aplicar un pulso de voltaje en una atmósfera de etanol se observa la formación de estructuras similares a los óxidos realizados en agua. Se ha confirmado la formación de un cuello líquido en etanol observando la amortiguación de la amplitud de la oscilación después de la aplicación del pulso de voltaje. En cuanto a la cinética de reacción en etanol se observa que a tiempos cortos no se produce modificación en la superficie, mientras que a tiempos más largos se obtienen estructuras que pueden llegar a ser hasta cinco veces más altas que en agua⁽⁵⁾. Si se atacan estos motivos en HF no se produce su completa disolución, por lo que se intuye que no se trata de óxidos.

Se ha estudiado también la estabilidad temporal de estas estructuras visualizando seis meses después una superficie modificada. Se comprueba que su tamaño disminuye a lo largo del tiempo por lo que podrían estar formadas de algún compuesto volátil que se va degradando.

La composición química de las estructuras realizadas en etanol se ha analizado mediante Espectroscopía de Fotoemisión de Electrones. Los espectros indican que las estructuras están formadas principalmente por SiC y C tipo grafito. Al calentar la muestra a 600° C los espectros muestran que los motivos creados en etanol son resistentes al calentamiento y favorecen la formación de SiC. Estos resultados son importantes porque extienden la capacidad del AFM en la modificación de superficies a escala nanométrica.

- *La oxidación local permite la creación patrones que inducen el crecimiento anisotrópico de moléculas orgánicas.*

Se ha escogido una molécula orgánica con enlaces π conjugados, el sexitiofeno (T6). Fuera de la zona delimitada por los óxidos locales, las islas presentan un crecimiento isotrópico. Sin embargo, al llegar a los motivos de óxido se produce un cambio drástico en el crecimiento: las islas comienzan a crecer siguiendo la dirección marcada por las líneas o franjas de óxido de silicio. Se ha demostrado que las condiciones de deposición (temperatura, espesor, velocidad y presión) son determinantes en la morfología final de las islas así como en su crecimiento en direcciones preferentes. Para explicar el comportamiento observado se ha recurrido a la región de carga espacial existente dentro del óxido anódico⁽⁶⁾. La presencia de defectos cargados dentro del óxido genera un campo eléctrico que podría disminuir la barrera de activación de difusión de las moléculas orgánicas⁽⁷⁾. Así el crecimiento se vería favorecido en las regiones donde existiese óxido local. Es importante comprender y controlar el crecimiento en direcciones preferentes de este tipo de moléculas, ya que podrían ser utilizadas en la fabricación de dispositivos de tamaño nanométrico⁽⁸⁾.

Los resultados de esta tesis aportan nuevos datos y ayudan a comprender algunos de los factores que influyen en la oxidación local. El estudio comparativo sobre la oxidación en contacto y en no-contacto permite optimizar el modo de trabajo. Este trabajo, unido a los realizados por otros autores, posibilita la mejora

de la resolución lateral de los óxidos⁽⁹⁻¹⁰⁾. El límite de resolución alcanzado supera al de otras técnicas de litografía actuales (óptica, haz de electrones...).

Este método de Nanolitografía puede extenderse no sólo a la creación de óxidos, sino que se ha comprobado que el cambio del medio líquido permite formar estructuras de diferente composición. Asimismo, existen estudios que demuestran la habilidad del AFM para modificar grupos funcionales de moléculas orgánicas⁽¹¹⁾. La base del método es la misma: la aplicación de pulsos de voltaje entre la punta del AFM y una superficie cualquiera. Variando los reactivos se puede utilizar el AFM para producir diferentes reacciones químicas a escala local, lo que lo convierte en una herramienta de litografía muy útil. En este terreno, quedan todavía muchas líneas de investigación abiertas.

Por otra parte, las aplicaciones prácticas de la oxidación local son indudables en la fabricación de dispositivos de tamaño nanométrico⁽¹²⁻¹⁴⁾. En este trabajo de tesis se ha mostrado un ejemplo de influencia de los óxidos locales en el crecimiento estructurado de moléculas orgánicas. Su control permitiría la fabricación de transistores moleculares. En esta línea existen ya sistemas de puntas que operan en paralelo, lo que posibilita modificar grandes áreas en un intervalo de tiempo pequeño⁽¹⁵⁻¹⁷⁾.

Quedan todavía muchas preguntas por responder en el campo de la oxidación local. A pesar de que existen numerosos estudios fundamentales y aplicaciones prácticas, falta todavía una teoría cinética completa que incluya todos los factores que afectan al tamaño de los óxidos. Es necesario además seguir investigando con las posibilidades que ofrece el AFM en la fabricación de dispositivos individuales, lo que permitirá una mejor comprensión e integración de los dispositivos futuros.

7.2. Bibliografía

- 1 R. García, A. San Paulo, *Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy*, Phys. Rev. B 60, 4961 (1999)
- 2 M. Tello, R. García, *Nano-oxidation of silicon surfaces: Comparison of noncontact and contact atomic-force microscopy methods*, Appl. Phys. Lett. 79, 424 (2001)
- 3 E. Dubois, J.L. Bubendorff, *Kinetics of scanning probe oxidation: Space-charge limited growth*, J. Appl. Phys. 87, 8148 (2000)
- 4 M. Tello, F. García, R. García, *Linewidth determination in local oxidation nanolithography of silicon surfaces*, J. Appl. Phys. 92, 4075 (2002)
- 5 M. Tello, R. García, *Giant growth rate in nano-oxidation of p-silicon surfaces by using ethyl alcohol liquid bridges*, Appl. Phys. Lett. 83, 2339 (2003)
- 6 J.A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh, K. Matsumoto, H. Yokoyama, *Role of space charge in scanned probe oxidation*, J. Appl. Phys. 84, 6891 (1998)
- 7 F. Biscarini, R. Zamboni, P. Samorí, P. Ostoja, C. Taliani, *Growth of conjugated oligomer thin films studied by atomic-force microscopy*, Phys. Rev. B 52, 14868 (1995)
- 8 G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *The oligothiophene-based field-effect transistor: How it works and how to improve it*, J. Appl. Phys. 67, 528 (1990)
- 9 F. Pérez-Murano, K. Birkelund, K. Morimoto, J.A. Dagata, *Voltage modulation scanned probe oxidation*, Appl. Phys. Lett. 75, 199 (1999)
- 10 M. Calleja, R. García, *Nano-oxidation of silicon surfaces by noncontact atomic-force microscopy: Size dependence on voltage and pulse duration*, Appl. Phys. Lett. 76, 3427 (2000)
- 11 R. Maoz, S.R. Cohen, J. Sagiv, *Nanoelectrochemical patterning of monolayer surfaces: towards spatially defined self-assembly of nanostructures*, Adv. Mater. 11, 55 (1999)
- 12 E.S. Snow, P.M. Campbell, R.W. Rendell, F.A. Buot, D.Park, C.R.K. Marrian and R. Magno, *A metal/oxide tunneling transistor*, Appl. Phys. Lett. 72, 3071 (1998)
- 13 J. Shirakashi, K. Matsumoto, N. Miura and M. Konagai, *Single-electron transistors (SETs) with Nb/Nb oxide system fabricated by atomic force microscope (AFM) nano-oxidation process*, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L1257 (1997)
- 14 V. Bouchiat, M. Faucher, C. Thirion, m W. Wernsdorfer, T. Fournier, B. Pannetier, *Josephson junctions and superconducting quantum interference devices made by local oxidation of niobium ultrathin films*, Appl. Phys. Lett. 79, 123 (2001)

- 15 S.C. Minne, J.D. Adams, G. Yaralioglu, S.R. Manalis, A. Atalar, C.F. Quate, *Centimeter scale atomic force microscopy imaging and lithography*, Appl. Phys. Lett. 73, 1742 (1998)
- 16 R. Maoz, E. Frydman, S.R. Cohen, J. Sagiv, “*Constructive nanolithography*”: *Inert monolayers as patternable templates for in-situ nanofabrication of metal-semiconductor-organic surface structures - A generic approach*, Adv. Mater. 12, 725 (2000)
- 17 M. Cavallini, P. Mei, F. Biscarini, R. García, *Parallel writing by local oxidation nanolithography with submicrometer resolution*, Appl. Phys. Lett. 83, 5286 (2003)

Apéndice A.

Programas de litografía.

Para fabricar los distintos motivos que aparecen a lo largo de esta tesis se ha empleado un programa incluido en la versión del Nanoscope IIIa. Es una versión especial del lenguaje de programación C que incluye funciones específicas que permiten la aplicación de pulsos de voltaje o la traslación de la punta en los tres ejes espaciales. Estas funciones nuevas vienen descritas en el manual de utilización del microscopio. A continuación se presenta un programa que realiza líneas de puntos de óxido variando el tiempo de oxidación.

```
#include <litho.h>

void main()

{
LITHO_BEGIN

double a1=-0.1,a2=-0.2,b2=0.2,rate=1;
double t1=0.0003,t2=0.001,t3=0.003,t4=0.01,t5=0.03,t6=0.1,t7=0.3,t8=1,t9=3;
double time=0.5;
double V=12,V2=0,i=0,j=0;

LithoScan(FALSE);
LithoCenterXY();
LithoRelease(FALSE);

do
{ LithoFeedback(0);
  LithoPulse(lsAna2,V2,time);
  LithoFeedback(1);
  LithoTranslate(a1,0,rate);
  i=i+1;
}
while(i<8);
i=0;
LithoTranslate(0,-a1,rate);
```



```
do
{ LithoFeedback(0);
  LithoPulse(IsAna2,V2,time);
  LithoFeedback(1);
  LithoTranslate(-a1,0,rate);
  i=i+1;
}
while(i<8);
i=0;
```

```
do
{ LithoFeedback(0);
  LithoPulse(IsAna2,V,t1);
  LithoFeedback(1);
  LithoTranslate(a2,0,rate);
  LithoFeedback(0);
  LithoPulse(IsAna2,V,t2);
  LithoFeedback(1);
  LithoTranslate(a2,0,rate);
  LithoFeedback(0);
  LithoPulse(IsAna2,V,t3);
  LithoFeedback(1);
  LithoTranslate(a2,0,rate);
  LithoFeedback(0);
  LithoPulse(IsAna2,V,t4);
  LithoFeedback(1);
  LithoTranslate(a2,0,rate);
  LithoFeedback(0);
  LithoPulse(IsAna2,V,t5);
  LithoFeedback(1);
  LithoTranslate(a2,0,rate);
  LithoFeedback(0);
  LithoPulse(IsAna2,V,t6);
  LithoFeedback(1);
  LithoTranslate(a2,0,rate);
  LithoFeedback(0);
  LithoPulse(IsAna2,V,t7);
  LithoFeedback(1);
  LithoTranslate(a2,0,rate);
  LithoFeedback(0);
  LithoPulse(IsAna2,V,t8);
  LithoFeedback(1);
  LithoTranslate(a2,0,rate);
```

```

LithoFeedback(0);
LithoPulse(IsAna2,V,t9);
LithoFeedback(1);

a2=-a2;
LithoTranslate(0,b2,rate);
j=j+1;
}
while(j<5);

LithoRelease(TRUE);

LITHO_END

}

```

En el primer bloque del programa se realiza la declaración de las variables que intervienen, la separación entre puntos de óxido $a1$, $a2$, y $b2$, la velocidad de desplazamiento $rate$, los voltajes aplicados V y $V2$ y los tiempos de oxidación $t1$ - $t9$, $time$. El segundo bloque lo constituyen órdenes propias del programa para que se centre la punta y se pueda comenzar la litografía. Finalmente se escriben las sentencias necesarias para crear el patrón deseado. Se fabrican primero dos líneas de puntos empleando un voltaje inferior al voltaje umbral por lo que no se espera oxidación. Posteriormente se escribe un bucle en el que se produce una línea de puntos empleando el mismo voltaje y nueve tiempos diferentes de oxidación. Esta línea se repite 5 veces.

Algunas de las funciones específicas que se aparecen en este programa son *LithoTranslate*, que permite el desplazamiento de la punta en los ejes X e Y a la velocidad indicada y *LithoPulse* que aplica un pulso de voltaje de la amplitud y duración deseadas. Asimismo existen funciones específicas para conectar o desconectar el sistema de retroalimentación, *LithoFeedback* (). Además de las funciones que aparecen aquí existen otras que permiten desplazar la punta en el eje Z, aplicar rampas de voltaje, etc. El uso de estas funciones dependerá del tipo de motivo que se quiera realizar.

Apéndice B.

Corrección de la deriva y la histéresis.

Los sistemas de posicionamiento piezoeléctricos que se emplean en los Microscopios de Fuerza presentan dos problemas:

- La histéresis, debida a que la tensión aplicada E y el desplazamiento piezoeléctrico L no siguen una relación lineal:

$$L \neq a \cdot E$$

Cuando se expande el piezoeléctrico no sigue el mismo camino que cuando se produce la compresión; aparecen ciclos de histéresis al no coincidir los caminos de ida y de vuelta.

- La deriva, relacionada con la dependencia temporal del desplazamiento con el voltaje. El sistema piezoeléctrico no responde de manera inmediata a una tensión aplicada:

$$L = L_0 + f(t)$$

Cuando se aplica el voltaje el cristal piezoeléctrico se comprime o se expande rápidamente hasta alcanzar un cierto valor L_0 . A continuación deriva lentamente hasta la posición final siguiendo una ley aproximadamente logarítmica:

$$f(t) = \gamma \log\left(\frac{t}{t_c}\right)$$

Donde γ presenta valores entre 0.01 y 0.02.

En el programa de adquisición de imágenes que se ha empleado en esta tesis doctoral (Nanoscope IIIa) los problemas de histéresis y deriva temporal están corregidos en tiempo real mediante algoritmos matemáticos. Sin embargo, en los programas de litografía no existe corrección de la deriva ni de la histéresis; cuando la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra siguiendo una dependencia lineal con el voltaje, por lo que en los motivos realizados aparecen reflejados estos

dos problemas. A continuación se presentan dos ejemplos sobre como afectan la deriva y la histéresis en la fabricación de los patrones de nanolitografía y como pueden ser corregidos.

En la imagen de la Figura B1(a) se muestra una matriz de 19 líneas paralelas de óxido de silicio fabricadas utilizando el programa de nanolitografía comercial, sin corregir ningún tipo de desviación no-lineal. Se observa que las líneas no son completamente paralelas sino que en función de si el recorrido se hace de derecha a izquierda o de izquierda a derecha presentan inclinación en un sentido o en otro. La matriz tiene además una ligera inclinación hacia la derecha y una separación progresiva de las líneas en el eje Y. Además la primera línea es algo más larga que las siguientes. Ya que la relación entre el voltaje y el desplazamiento no es lineal, que los ciclos de expansión y compresión no coinciden y que el piezoeléctrico no responde de manera instantánea a una tensión aplicada, estos fenómenos de no-linealidad se van a ver reflejados en ambos ejes en los motivos realizados.

Para resolver estos problemas se han modificado los programas de litografía teniendo en cuenta la histéresis y la deriva en los ejes X e Y. El resultado de las correcciones se puede ver en la matriz B1(b). Se observa que en este caso las líneas son paralelas y homogéneas, la separación entre ellas es constante y la matriz no presenta inclinación en ningún sentido, al contrario de lo que sucedía en la Figura B1(a).

En la Figura B1(c) se muestra otro motivo en el que se puede ver la influencia de la histéresis. Al intentar dibujar circunferencias concéntricas se ve que el centro de las mismas se va desplazando en los ejes X e Y. Además las circunferencias no están cerradas, no se consigue terminar en el mismo punto en el que se empezó. Al igual que se hizo con la Figura B1(a) se han corregido los problemas debidos a la deriva y a la histéresis teniendo en cuenta las desviaciones del motivo deseado. En la Figura B1(d) se comprueba que después de modificar los programas de litografía se consiguen resolver los fenómenos de no-linealidad. En la imagen se muestran varias circunferencias concéntricas centradas en las que no se hallan las desviaciones que aparecen en la Figura B1(c).

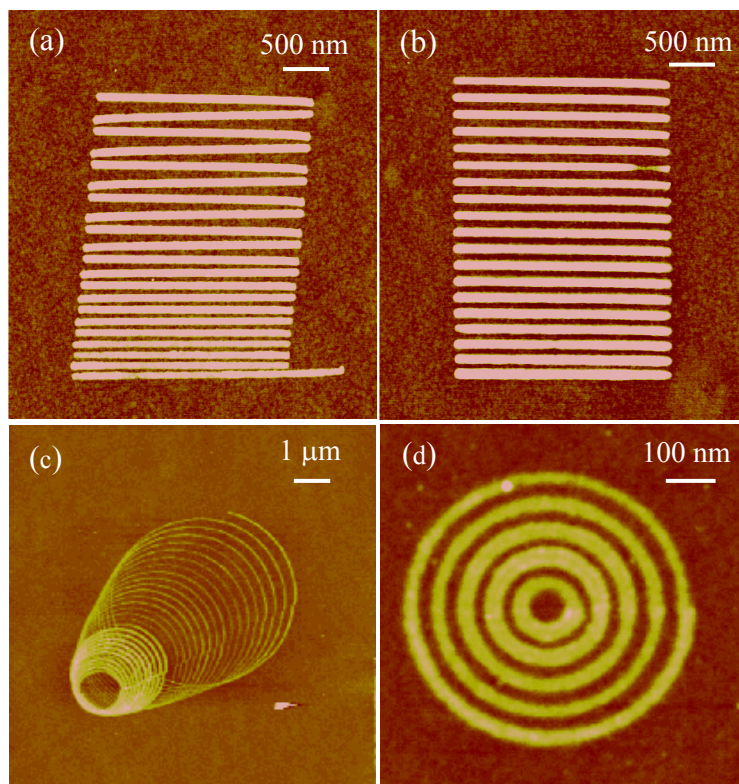


Figura B1. (a) Matriz de líneas paralelas fabricada sin corregir la deriva ni la histéresis de los piezos X e Y. (b) Matriz equivalente a la de (a) después de la corrección. (c) Imagen de varias circunferencias concéntricas realizada con un programa de litografía sin correcciones. (d) Circunferencias concéntricas después de corregir la deriva y la histéresis.

Por tanto, cada vez que se realice un motivo mediante nanolitografía de oxidación local, habrá que tener en cuenta tanto la deriva como la histéresis de los piezos X e Y e introducir las modificaciones necesarias en el programa para evitar que aparezcan desviaciones debidas a estos fenómenos en el resultado final.

Publicaciones

Publicaciones relacionadas con la tesis

- M. Tello, R. García, *Nano-oxidation of silicon surfaces: Comparison of noncontact and contact atomic-force microscopy methods*, Applied Physics Letters 79, 424-426 (2001)
- W. Huang, X. Dang, Q. Hu, Y. Xia, M. Tello, M. Calleja, R. García, J.M. Gómez-Rodríguez, A. Baró, *Nanoalignment mask fabricated directly on Si by AFM*, Surface and Interface Analysis 32, 130-132 (2001)
- M. Tello, F. García, R. García, *Linewidth determination in local oxidation nanolithography of silicon surfaces*, Journal of Applied Physics 92, 4075-4079 (2002)
- M. Calleja, M. Tello, R. García, *Size determination of field-induced water menisci in non-contact atomic force microscopy*, Journal of Applied Physics 92, 5539-5542 (2002)
- M. Tello, R. García, *Giant growth rate in nano-oxidation of p-silicon surfaces by using ethyl alcohol liquid bridges*, Applied Physics Letters 83, 2339-2341 (2003)
- R. García, M. Tello, J.F. Moulin, F. Biscarini, *Size and shape controlled growth of molecular nanostructures on silicon oxide templates*, Nanoletters (aceptado para su publicación).

Otras publicaciones

- M. Calleja, M. Tello, J. Anguita, F. García, R. García, *Fabrication of gold nanowires on insulating substrates by field-induced mass transport*, Appl. Phys. Lett. 79, 2471-2473 (2001)
- M. Tello, A. San Paulo, T.R. Rodríguez, M.C. Blanco, R. García, *Imaging cobalt nanoparticles by amplitude modulation atomic force microscopy: Comparison between low and high amplitude solutions*, Ultramicroscopy 97, 171-175 (2003)

Y no puedo terminar sin recordar y agradecer a todos los que me habéis ayudado de una forma u otra a lo largo de estos años.

Las primeras palabras son para mis padres, por la libertad y la educación, por su apoyo, su cariño y su esfuerzo desde el principio.

Y a la gente de mi segunda casa durante más de cuatro años, un agradecimiento general a todos los habitantes del Instituto de Microelectrónica, a los que están y también a los que se fueron.

De forma especial gracias a los que han trabajado o coincidido conmigo de forma más directa. A Ricardo, que ha sabido dirigir y llevar esta tesis a buen puerto. Gracias por creer en mí, por su apoyo y sus consejos en muchos momentos críticos y por enseñarme una forma de trabajar y entender la ciencia.

A Fernando, por su paciencia con las medidas eléctricas, por muchas horas juntos intentando que el microscopio no derivara y por aparecer en el momento oportuno en las situaciones de crisis. A Costa, por su entusiasmo contagioso por la física y por un curso de saltos y conductancias. A Perico por responder a todas mis preguntas sin perder la paciencia. A Luisa, a Yolanda y a Javi, por el trabajo con los óxidos de GaAs. A Pepe por compartir algunos conocimientos sobre litografía. A Ana, que me enseñó a manejar la metalizadora. A Luisa por su eficacia y rapidez con los montones de artículos. Y a Gago, por su esfuerzo y su ayuda inestimable con los espectros.

Alla gente dei gruppo di Fabio Biscarini, per la crescita di molecule, a Franco e a Max e anche a Claudia, per i divertenti giorni insieme con il AFM. Also to Alicia thanks for some good advices and help. A Sonia, por los consejos y por su filosofía científica.

A los vecinos del piso de arriba, a David, por echar varios cables administrativos y especialmente a Margarita, gracias por enseñarme los entresijos de la burocracia y otras luchas, por su confianza y por muchos momentos agradables.

A Nieves, que me escucha tantas veces, a Antonio, a Jose y a Ricato, por aguantar tantos paseos por los pasillos y por algunas charlas en las paradas. Gracias por hacer que algunas cosas del laboratorio funcionen bien.

A Mariau y a Juanpi, gracias por su generosidad y un muy buen recuerdo en Coruña y Santiago. A los abuelos, Carlos, Lluís, Dani y Borja por los buenos momentos compartidos en torno a unas cervezas. A Alija, que siempre se acuerda, a Jose y a Javi, por sus visitas a media tarde y por escucharme en mis ratos de desvarío. A Ferran por las charlas para mejorar el mundo y por muchos momentos divertidos a la hora de comer. Al valensiano Faster, por estar siempre dispuesto a echar un cable. A Carlos, por su idiosincrasia, por

tantos viajes surrealistas en el tren, por muchas conversaciones sobre todo y sobre nada y por las referencias cruzadas. Que siempre llegues a buen puerto. Y sobre todo, a los becarios del laboratorio, a los de antes y a los de ahora. A Montse, por todas las horas que pasamos, por su ayuda, por su compañía y por su generosidad en todos los sentidos. A Álvaro, que me enseñó a descifrar los misterios de la dinámica de la micropalanca. A Tomás, por las charlas y por compartir grandes momentos dentro y fuera del laboratorio. A los postdocs con los que coincidí, a Cristophe por las flores del mal y Donato, por su buena disposición y compañerismo. Y a los de ahora, a Antonio, siempre dispuesto a echar una mano, gracias por su ayuda con la física. A Paco, por los detalles, por su generosidad y por la semana en las trincheras y escapadas en bicicleta persiguiendo electrones. Y muy especialmente a Violeta, por sus clases sobre física del estado sólido, por escuchar mis penas y alegrías y confiar en mí, por parte de los mejores momentos de estos últimos años y por tantas y tantas risas. Gracias Vio por tu amistad.

Y fuera de estas puertas a Luz, por sorprender tantas veces y tener en mente a esta madrileña que le debe una promesa. A Vicky, por su fortaleza y por muchos y muy buenos momentos desde hace años. A Gema, por sus ánimos y porque no se olvida. A Patricia gracias por haber estado siempre ahí, por poder contar contigo. Y a Laura, por las vidas paralelas, por las horas pasadas en el radiador, por las tardes juntas hablando de todo un poco, por las noches de bartolines y risas, y bueno, por escucharme y estar tantas veces a mi lado, muchas gracias.

Y a mi familia, pequeña pero muy grande en otros aspectos. A mis abuelos, Carmen, Lorenzo y Marina, por muchísimos días compartidos, por vuestro cariño y atención, por hacer de vuestra casa la nuestra y por los recuerdos, muchos y buenos. A mi tía Pili, que siempre nos ha apoyado, por tu entusiasmo, por tu dedicación y por tu cariño, gracias por acordarte tanto de nosotros. A mis hermanos, José y Ana, por todos estos años, nos hemos reído mucho y hemos pasado grandes ratos juntos, os echaré de menos como compañeros de piso. A mis padres de nuevo, gracias por dejarnos elegir nuestro camino y por estar siempre a nuestro lado.

Y a Jorge. Por los viajes sin destino fijo y mochila en la espalda. Por compartir los días y las noches, la realidad y los sueños. Por confiar en mí, por tus ánimos, por tu cariño. Y por media vida juntos. Gracias por ayudarme a poner un punto y final a estas páginas.

A todos vosotros, muchas gracias.